



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNETOTERMICAS E DE TRANSPORTE EM
INTERMETALICOS CONTENDO TERRAS RARAS**

Marcos Vinícios de Souza

São Cristóvão – jan-17

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNETOTERMICAS E DE TRANSPORTE EM
INTERMETALICOS CONTENDO TERRAS RARAS**

Marcos Vinícios de Souza

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física (NGPFI) da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edison Jesus Ramirez Plaza

São Cristóvão – jan-17

Agradecimentos

Primeiramente a Deus todo poderoso, a quem devo a minha vida, pelas bênçãos que desfrutei nestes anos de curso de mestrado.

Agradeço a minha mãe, Antônia, por seus ensinamentos e conselhos, alicerces da minha personalidade.

A minha avó, Julieta, pelos conselhos incentivadores repletos de carinho e serenidade.

A minha belíssima esposa, Paloma, por compreender a minha ausência, devido aos longos períodos de estudo, e ainda assim cultivar o nosso amor.

Aos irmãos, Carlos e Rodrigo, amo vocês.

Ao professor Edison Jesús Ramírez Plaza pela orientação e contribuição no aprimoramento desta Tese.

Aos amigos cultivados neste Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Destaco um agradecimento especial ao Manassés, que desde a graduação se tornou um parceiro no estudo e aprendizagem das disciplinas.

Aos amigos do grupo de pesquisa José e Leonardo que através das discussões, questionamentos e contribuições proporcionaram uma melhor redação de artigos.

Ao programa de pós-graduação em física da UFS pelo espaço e infraestrutura oferecida para a realização deste trabalho.

À Capes e CNPQ pelo apoio financeiro concedido, tornando assim viável a consolidação deste trabalho.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNETOTERMICAS E DE TRANSPORTE EM
INTERMETALICOS CONTENDO TERRAS RARAS

Marcos Vinicios de Souza

*TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTRO EM FÍSICA.*

Aprovada por:

Lista de Figuras

- Figura 1: Os valores do espalhamento por desordem de spin determinados experimentalmente para os compostos de RAI_2 , RPt e RNi_2 foram plotados como função do fator de Gennes, $(g - 1)^2 J(J + 1)$ 31
- Figura 2: Diagrama em blocos da auto consistência..... 33
- Figura 3: Evolução térmica da variação de entropia magnética calculada (linhas sólidas) e experimental (símbolos abertos) para $\Delta H = 1T$ em vermelho e $\Delta H = 2T$ em preto. As direções de aplicação do campo magnético são $[100]$ (a) e $[110]$ (b). 36
- Figura 4: $\{-\Delta S_{mag}\} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.3}$ e $\{-\Delta \rho_{mag}\}$ curvas normalizadas para variação de campos magnéticos $\Delta H = 2T$ aplicado nas direções cristalográficas $[100]$ (pontilhado e vermelho) e $[110]$ (sólido e azul). 38
- Figura 5: Variação da magneto resistividade anisotrópica calculada para variações do campo magnético de $\Delta H = 1T$ (vermelho) e $\Delta H = 2T$ (preto) aplicados ao longo das direções cristalográficas $[100]$ (anexo) e $[110]$ (destaque). 38
- Figura 6: Variação isotérmica da entropia magnética, para variação do campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicada ao longo das direções cristalográficas $[100]$ e $[110]$, comparadas aos resultados experimentais do monocristal obtidos a partir da literatura [4]. 40
- Figura 7: Variação normalizada da magnetoresistividade isotérmica, para a variação do campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicado ao longo das direções cristalográficas $[100]$ e $[110]$, comparados aos resultados experimentais do mono cristal obtidos na literatura [4]. 42
- Figura 8: Curvas normalizadas $\{-\Delta S_{mag}\} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.1}$ (preto) e $\{-\Delta \rho_{mag}\}$ (cores) para a variação de campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicados nas direções cristalográficas $[100]$ e $[110]$ 43
- Figura 9: Variação teórica isotérmica da entropia, para vários campos magnéticos aplicados ao longo da direção cristalográfica $[100]$ em comparação com resultados obtidos a partir da literatura [3]. 43

Figura 10: Variação isotérmica da entropia anisotrópica teórica, para diversas variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [110], comparadas aos resultados experimentais do monocristal obtidos na literatura [3]. O anexo mostra T_{RS} teórica vs. H_{RS}	44
Figura 11: Dependência térmica da entropia isotérmica anisotrópica teórica para diversas variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [111]. O anexo mostra T_{RS} teórica vs. H_{RS}	45
Figura 12: Dependência térmica da magnetização para diferentes variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [111].	46
Figura 14: Magnetoresistividade teórica para variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [100] comparados com os resultados experimentais do monocristal obtidos da literatura.	47
Figura 13: Dependência térmica da magnetização para diferentes variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [110].	47
Figura 15: A magnetoresistividade teórica para variações de campos magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [110] em comparada aos resultados experimentais do monocristal obtidos na literatura.	48
Figura 16: Curvas normalizadas $\{-\Delta S_{mag}\} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.1}$ (preto) e $\{-\Delta \rho_{mag}\}$ (cores) para a variação de campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicados nas direções cristalográficas [100] e [110].	49
Figura 17: Dependência térmica do calor específico magnético teórico para $H = 0 T$ e $H = 5 T$ comparado aos resultados experimentais [8].	49
Figura 18: Dependência da térmica da variação isotérmica da entropia magnética, para diversas variações de campo magnético comparada aos resultados experimentais da literatura	50
Figura 19: Componentes teóricas e experimentais da variação de entropia para o composto $TmAl_2$ para $\Delta H = 7T$. As curvas pontilhadas correspondem aos cálculos em direções	

cristalográficas [100] e [110], enquanto os símbolos representam os resultados experimentais. A inserção mostra os resultados teóricos para a direção cristalográfica.	51
Figura 20: Dependência térmica da entropia isotérmica anisotrópica teórica para diversas variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [111].	52
Figura 21: Magnetoresistividade teórica para $\Delta H = 7T$ aplicado ao longo da direção cristalográfica [110] comparada aos dados experimentais obtidos da literatura.	53
Figura 22: Magnetoresistividade teórica para $\Delta H = 7T$ aplicado ao longo da direção cristalográfica [100] comparada aos dados experimentais obtidos da literatura [3].	53

Resumo

Neste trabalho concentramos nossos esforços para a obtenção de uma relação algébrica capaz de conectar a componente magnética do potencial magneto calórico, variação de entropia magnética com a variação de resistividade magnética dos compostos magneto calóricos anisotrópicos integrantes da série RAl_2 , (R: terra rara). Para este fim, utilizamos o modelo de único íon, considerando a aproximação do campo molecular baseada na interação de troca cooperativa de longo alcance para representar as interações magnéticas presentes nestes compostos, através do hamiltoniano modelo. Enquanto o estudo das propriedades resistivas foi realizado com base na interação dispersiva dipolar entre os elétrons de condução e $4f$ localizados. Este processo analítico e auto consistente resulta em curvas de $(-\Delta S_{mag}^{teo}) - T$ e $(-\Delta \rho_{mag}^{teo}) - T$, que são comparadas a dados experimentais disponíveis na literatura. Já a comparação entre essas grandezas, para as diferentes direções cristalográficas dos compostos monocristalinos RAl_2 , carece da inclusão de um fator de correlação que envolve uma relação de potência $(T/T_c)^m$, cujo expoente varia de acordo com as condições térmica e anisotrópica. Isto é, para o composto $HoAl_2$, por exemplo a validade da expressão $-F\Delta\rho_{mag} = -\Delta S_{mag} \left(\frac{T}{T_c}\right)^m$ é garantida com a utilização do índice $m = 0.1$ para região $0 < T < T_c$ onde ocorre a reorientação de spin, e para região que sucede T_c o índice $m = 0.0$ (relação direta) deve ser utilizado. Este procedimento também foi utilizado para descrever as propriedades dos compostos $TmAl_2$, $DyAl_2$ e $NdAl_2$, fornecendo informações valiosas sobre a relação existente entre a variação de entropia magnética com a variação de resistividade magnética.

Abstract

In this work we concentrate our efforts to obtain an algebraic relation capable of connecting the magnetic component of the caloric magneto potential, the magnetic entropy variation with the magnetic resistivity variation of the anisotropic magneto caloric compounds of the series RAI_2 , (R: rare earth). For this purpose, we use the single ion model, considering the approximation of the molecular field based on the interaction of long-range cooperative exchange to represent the magnetic interactions present in these compounds, through the Hamiltonian model. While the study of the resistive properties was carried out based on the dispersive dipole interaction between the conducting electrons and $4f$ located. This analytical and self consistent process results in $(-\Delta S_{mag}^{teo}) - T$ e $(-\Delta \rho_{mag}^{teo}) - T$ curves, which are compared to experimental data available in the literature. The comparison between these quantities, for the different crystallographic directions of the monocrystalline compounds RAI_2 , lacks the inclusion of a correlation factor that involves a power relation $(T/T_c)^m$, whose exponent varies according to the thermal conditions and anisotropic. That is, for the compound $HoAl_2$, for example the validity of the expression $-F\Delta\rho_{mag} = -\Delta S_{mag} \left(\frac{T}{T_c}\right)^m$ is guaranteed by using the index $m = 0.1$ for region $0 < T < T_c$ where the spin reorientation occurs, and for region that happens T_c the index $m = 0.0$ (direct ratio) must be used. This procedure was also used to describe the properties of the compounds $TmAl_2$, $DyAl_2$ and $NdAl_2$, providing valuable information about the relationship between the variation of magnetic entropy and the variation of magnetic resistivity.

Sumário

Lista de Figuras.....	5
Resumo.....	8
Abstract	9
1 Introdução.....	11
1.1 Objetivo Geral	12
1.1.1 Objetivos específicos	12
2 Fundamentação teórica	14
2.1 Hamiltoniano de campo elétrico cristalino.....	15
2.2 A interação de troca	17
2.2.1 O hamiltoniano de troca.....	17
2.3 Grandezas Termodinâmicas	18
2.3.1 Valor esperado sobre um ensemble	19
3 Resistividade elétrica na série RAI_2	23
3.1 Regra de Matthiessen.....	23
3.2 Resistividade residual e fônons.....	24
3.3 Resistividade elétrica em ferromagnetos	24
3.3.1 Efeitos dispersivos da interação $\mathbf{s} - \mathbf{f}$ em compostos RAI_2	25
3.3.2 Mecanismos de espalhamento dependente do alinhamento entre spins.	28
4 Estado da Arte	30
4.1 Contribuições termo magneto estrutural na série RAI_2	30
4.2 Propostas de conexão entre $-\Delta\mathbf{S}_{mag}$ e $-\Delta\mathbf{p}_{mag}$	31
5 Metodologia de pesquisa.....	33
5.1 Auto consistência.....	33
6 Resultados	35
6.1 A família RAI_2	35
6.1.1 $DyAl_2$	36
6.1.2 $HoAl_2$	39
6.1.3 $NdAl_2$	43
6.1.4 $TmAl_2$	50
7 Conclusões preliminares	54

1 Introdução

A entropia (S), como variável termodinâmica, pode ser relacionada a outras variáveis do sistema mediante diferenciais. S mensura a desordem de um sistema dentro ou fora do equilíbrio e sua variação (ΔS) está associada à variação de uma variável externa. A variação da resistividade elétrica ($\Delta\rho$) (variável não termodinâmica) é uma grandeza dependente da desordem, de maneira que pode existir uma correlação entre ΔS e $\Delta\rho$. Em particular, nosso interesse aqui são as contribuições magnéticas destas grandezas em materiais ferromagnéticos. Apesar de $S(H,T)$ e $\rho(H,T)$ apresentarem descrições matemáticas distintas, suas variações $\Delta S(T)$ e $\Delta\rho(T)$, obtidas em condições de aplicação ou ausência de campo magnético externo (\vec{H}_{ext}), podem estar conectadas. Assim, a diferença na ordem magnética em consequência da aplicação de \vec{H}_{ext} , poderia ser quantificada mediante medidas de resistividade magnética. Por outro lado, a determinação de $\Delta S(T)$ a partir de medidas magnéticas e de calor específico está consolidada podendo ser expressa pela relação (1), válida para temperaturas arbitrárias, cujos subíndices indicam a aplicação de diferentes campos magnéticos:

$$\frac{C^{Hi} - C^{Hf}}{T} = \frac{d(S^{Hi} - S^{Hf})}{dT} \Big|_T \quad (1)$$

Sendo assim, propomos o estudo da resistividade magnética em materiais magnetocalóricos anisotrópicos integrantes da série RAI_2 , (R: terra rara, Al: alumínio) de modo a determinar uma correlação entre $\Delta S(T)$ e $\Delta\rho(T)$ em distintas direções cristalográficas.

Um estudo teórico preliminar aplicado a policristais do sistema RAI_2 , mostrou grande similaridade entre $\Delta S(T)$ e $\Delta\rho(T)$, assim como, uma proposta de correlação que envolve uma relação de potência com a temperatura reduzida (T/T_c) [1]. Estudos pioneiros [2] já tentaram estabelecer correlação semelhante entre a variação de calor específico e a variação de resistividade (a princípio em materiais não magnéticos):

$$\Delta C|_T \propto \left(T \frac{d\Delta\rho}{dT} \right) \Big|_T \quad (2)$$

a partir da qual pode se estabelecer:

$$\Delta S|_T \propto \Delta \rho|_T \quad (3)$$

Resultados experimentais mais recentes estenderam o estudo do sistema RAI_2 na forma monocristalina [3][4]. Para o caso do HoAl_2 , por exemplo, foi validada a correlação proposta em [1] para a direção fácil, embora uma diferença seja observada em outras direções. Assim, efeitos anisotrópicos, do ponto de vista teórico necessitam ser apurados. Cálculos realizados na direção fácil indicam semelhanças nos comportamentos de $\Delta S(T)$ e $\Delta \rho(T)$ dos sistemas cúbicos RNi_2 e RAI_2 devido a suas propriedades magnéticas e magnetoelásticas serem bem próximas.

Embora ρ não seja uma variável termodinâmica, as relações (2) e (3) sugerem uma possibilidade de conexão entre $\Delta \rho$ e ΔS ou ΔC , útil em pesquisas ligadas ao efeito magnetocalórico (EMC). No que respeita à componente magnética da resistividade elétrica, consideramos a dispersão dipolar, como responsável pelo espalhamento dos elétrons de condução nos ferromagnetos metálicos RAI_2 .

1.1 Objetivo Geral

Determinar a correlação existente entre a variação de resistividade magnética ($\Delta \rho_{mag}$) e o potencial magneto calórico (ΔS_{mag}) em sistemas magnéticos baseados em terras raras. Do ponto de vista analítico estudar as grandezas resistividade elétrica, magnetização e entropia magnética. Para a modelagem consideraremos o modelo de campo médio para determinar o magnetismo e a dispersão dipolar para a descrição da resistividade elétrica.

1.1.1 Objetivos específicos

- Desenvolver rotinas computacionais capazes de simular a magnetização e sua anisotropia em função da temperatura e campo magnético aplicado ao sistema ferromagnético selecionado RAI_2 . Também rotinas computacionais para a simulação da entropia magnética e magnetoresistividade em função da temperatura e campo magnético aplicado.
- Obter informações sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas dos compostos RAI_2 monocristalinos e policristalinos.

- Investigar as propriedades termomagnéticas e magnetoresistivas dos compostos RAl_2 e confrontar os resultados experimentais disponíveis na literatura com os cálculos teóricos.

2 Fundamentação teórica

Os metais terras raras (TR) combinados com outros elementos presentes na tabela periódica formam uma grande quantidade de compostos, que podem ser organizados em duas principais classes:

(i) TR ligados a íons não magnéticos, tais como: RAl_2 , RNi_2 , RNi_5 , RZn , RCd e $\text{R}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$, onde a propriedade magnética surge inteiramente por conta dos elétrons $4f$, e

(ii) TR ligados a elementos de transição, tais como RFe_2 e RCo_2 , onde o magnetismo também deriva do metal de transição.

Algumas das propriedades relacionadas ao magnetismo, transporte elétrico e comportamento térmico, ainda são alvo de intensa pesquisa nestes materiais. Especificamente, o sistema amplamente estudado RAl_2 , ocupa posição privilegiada em investigações sobre propriedades magnéticas e de transporte de sólidos baseados em íons TR. Pois, entre outros aspectos, sua estrutura cristalina cúbica C15 MgCu_2 (grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$) permite descrever, de forma relativamente fácil, a interação eletrostática entre os íons TR e seus vizinhos não magnéticos, facilitando pesquisas relacionadas aos efeitos do campo elétrico cristalino (CEC) [5]. Os íons TR no estado trivalente, possuem os elétrons $4f$ localizados que não contribuem diretamente com as propriedades de transporte. Os estados energéticos destes elétrons são desdobrados, pois, interagem com a vizinhança, por exemplo, através do CEC, forças magnetoelásticas e acoplamento de troca indireta, além do acoplamento clássico-dipolar. A teoria dos estados $4f$ localizados e suas interações constituem o modelo padrão do magnetismo de terras raras, o qual tem sido extremamente bem sucedido em explicar as propriedades desses materiais [6]. Vale salientar que, a anisotropia magneto cristalina presente na série deriva principalmente do CEC, pois, este potencial de natureza elétrica decorrente da vizinhança eletrônica da TR, interage com os elétrons $4f$ desemparelhados, conduzindo a nuvem eletrônica à uma direção energeticamente favorável, levando o momento magnético total a uma direção preferencial. Consequentemente, o CEC provoca o desdobramento parcial do multiplete $(2J + 1)$ do íon magnético [7] que é finalmente completado pela interação magnética (troca ou Zeeman). Na série RAl_2 esta interação provoca a distorção tetragonal identificada na temperatura de transição de ordem magnética do PrAl_2 [8], além de anomalias, em baixa temperatura, visíveis nos compostos HoAl_2 e DyAl_2 , diretamente relacionadas com a interação $4f$ -CEC e com a competição entre interações $5d$ -CEC e $5d$ -troca [9]. Além disso, a forte sobreposição entre bandas $4f$ e $5d$ ao nível de Fermi

que modifica a interação de troca no composto TbAl_2 , acompanhada do grande desdobramento CEC resultam no comportamento ferromagnético simples no ErAl_2 , isto é, livre de anomalias em baixas temperaturas [10].

2.1 Hamiltoniano de campo elétrico cristalino

Tratamos a interação eletrostática entre a distribuição de carga não esférica dos elétrons $4f$ com o campo elétrico gerado pela vizinhança iônica, como uma perturbação nas funções de onda dos níveis de energia dos elétrons do íon TR livre. Com o auxílio do modelo de cargas pontuais, calculamos a energia potencial proveniente das cargas eletrônicas q_i geradoras deste potencial V , atuante sobre os elétrons desemparelhados do íon magnético TR:

$$W(r, \theta, \phi) = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = H_{CEC} \quad (4)$$

Onde $|e|$ é o valor absoluto da carga eletrônica e V é o potencial devido aos íons vizinhos da TR. O somatório deve ser tomado sobre todos os íons ligantes presentes no cristal, adotando o centro do íon magnético TR como origem. A desvantagem desta aproximação está na perda de informação sobre a superposição entre as funções de onda dos íons magnéticos com seus vizinhos e o efeito de blindagem dos elétrons magnéticos pelas suas camadas eletrônicas mais externas.

Generalizamos a energia eletrostática, de tal forma:

$$H_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m \quad (5)$$

A expressão (5) é a forma reduzida do hamiltoniano de CEC baseada nos operadores equivalentes de Stevens. Sendo os B_n^m conhecidos como parâmetros de campo cristalino, os quais são usualmente obtidos através de dados experimentais (ajuste de dados provenientes da difração de nêutrons, além de outras técnicas). A presença de diferentes operadores depende da simetria cristalina dos sítios onde o íon está localizado. Em particular, para os casos de simetrias cúbica e hexagonal, segundo orientação os eixos cristalográficos usuais, temos respectivamente:

$$H_{CEC} = B_4^0 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0 [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (6)$$

$$H_{CEC} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (7)$$

A forma do hamiltoniano de CEC possui dependência com a orientação do sistema de coordenadas em relação às direções cristalográficas. Ou seja, para a obtenção das expressões (6) e (7) os eixos coordenados x, y e z foram tomados como paralelos às direções [100], [010] e [001] respectivamente. Por exemplo, se tomarmos o eixo z paralelo a direção cristalográfica [111], (6) deverá ser reescrita como:

$$H_{CEC} = -\frac{2}{3} B_4^0 (O_4^0 - 20\sqrt{2}O_4^3) + \frac{16}{9} B_6^0 \left[O_6^0 + \frac{35\sqrt{2}}{4} O_6^3 + \frac{77}{8} O_6^6 \right] \quad (8)$$

2.1.1.1 Notação de Lea-Leask-Wolf

A notação de Lea-Leask-Wolf (LLW) toma F_4 e F_6 como fatores comuns aos elementos de matriz de 4ª e 6ª ordem respectivamente. Estes parâmetros se encontram tabelados de acordo com o valor de J [11]. Adotando $O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$ e $O_6 = O_6^0 - 21O_6^4$ fica:

$$H_{CEC} = B_4^0 F_4 \frac{O_4}{F_4} + B_6^0 F_6 \frac{O_6}{F_6} \quad (9)$$

Para incorporar em (9) todos os possíveis valores da razão entre os termos de quarta e sexta ordem é necessário definir a grandeza:

$$\begin{cases} B_4^0 F_4 = Wx \\ B_6^0 F_6 = W(1-|x|) \end{cases} \quad (10)$$

Logo, substituindo (10) em (9) obtemos o hamiltoniano de CEC na notação de LLW:

$$H_{CEC} = W \left[\frac{x}{F_4} O_4 + \frac{(1-|x|)}{F_6} O_6 \right] \quad (11)$$

Onde x está contido no intervalo $-1 < x < 1$, e representa o peso relativo à contribuição do termo de quarta ao de sexta enquanto W fornece a escala de energia. Os fatores F_4 e F_6 são reproduzidos na tabela 2-1 [11].

Tabela 2-1: Valores de F_4 e F_6 relativos a alguns elementos de TR.

Íon (+3)	F_4	F_6
Tb	60	7560
Dy	60	13860
Ho	60	13860
Er	60	13860
Nd	60	2520
Pr	60	1260

2.2 A interação de troca

Os compostos baseados em lantanídeos (RAI_2) exibem ordenamento magnético de longo alcance, o qual não pode ser completamente descrito através da interação dipolar, visto sua incapacidade em explicar o comportamento magnético em temperaturas acima de poucos kelvins. Por outro lado, a interação de troca possui natureza cooperativa de longo alcance, conforme pode ser visualizado através do alinhamento entre spins em uma determinada região do cristal. Esta interação é de natureza quântica e resulta da necessidade de anti-simetrização das funções de onda de férmions idênticos. A troca pode ser realizada entre elétrons de um mesmo átomo (intra-atômica) ou entre elétrons de átomos diferentes (inter-atômica) ou numa mistura dos dois (troca itinerante) [12].

Particularmente a formação do ordenamento ferromagnético na série metálica RAI_2 , acontece via interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Neste caso os elétrons de condução são espalhados do j – ésimo sitio para o i – ésimo sitio pelos elétrons $4f$ localizados, e transmitem a informação sobre a orientação do momento magnético. Este processo estabelece a interação de troca indireta entre íons magnéticos TR via elétrons de condução.

2.2.1 O hamiltoniano de troca

As propriedades magnéticas derivadas das interações entre spins em metais RAI_2 são satisfatoriamente descritas pelo hamiltoniano de Heisenberg [6]:

$$\mathcal{H}_{troca} = - \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (12)$$

Todavia, \vec{S} não é uma escolha ótima de número quântico capaz de descrever o sistema RAI_2 , mas, o momento angular total $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ é a escolha ideal. Sendo assim, é necessário reescrever a expressão (12) em função de \vec{J} como se segue:

$$\mathcal{H}_{troca} = -(g-1)^2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (13)$$

Sendo J_{ij} a integral de troca e J o momento angular total dos íons TR

Além do termo isotrópico de Heisenberg, os momentos magnéticos interagem com o campo magnético externo através da interação Zeeman, cuja energia associada é dada por:

$$\mathcal{H}_{Zee} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ext} \quad (14)$$

Sendo $\vec{\mu} = g\mu_B\vec{J}$ o operador momento magnético efetivo dipolar do i – ésimo íon magnético, μ_B o magnéton de Bohr e g o fator de Landé. Na aproximação de campo médio a equação (13) pode ser escrita como: $\mathcal{H}_{troca} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{mol}$ o que define o campo molecular.

Geralmente, em materiais magnéticos anisotrópicos, como os compostos RAI_2 , a orientação de \vec{H}_{ext} em relação ao referencial cristalográfico influencia amplamente na resposta dos potenciais magnetocalóricos: variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) e variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}). Isto porque os momentos magnéticos tendem mais ao alinhamento com \vec{H}_{ext} quando sua orientação coincide com o eixo magnético fácil, contrariando o que ocorre no caso deste agente externo se encontrar paralelo ao eixo magnético difícil. Portanto, para os materiais magnéticos anisotrópicos RAI_2 , alterações na direção de aplicação do campo magnético podem resultar na maximização da intensidade dos potenciais magneto calóricos.

2.3 Grandezas Termodinâmicas

Os autovalores de energia (ε_m) e os respectivos autoestados ($|\varepsilon_m\rangle$) do hamiltoniano, são obtidos da soma das contribuições independentes.

Seja o hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mag} + \hat{H}_{CEC} \quad (15)$$

Definido o hamiltoniano representativo do sistema, procedemos com a álgebra para obtenção das grandezas termodinâmicas de interesse. Tais grandezas são: magnetização, entropia e calor específico. Para isto utilizamos a mecânica estatística relacionada ao ensemble canônico.

2.3.1 Valor esperado sobre um ensemble

Na mecânica quântica o comportamento de sistemas microscópicos possui natureza probabilística, e a análise de observáveis é realizada a partir de tal propriedade. Exemplificando, consideremos um conjunto de kets ($|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle$) que satisfazem a ortonormalidade e completeza.

$$\langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \delta_{ik} \quad (16).$$

$$\sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| = 1 \quad (17).$$

Seja w_i a probabilidade de um observável encontrar-se no estado $|\varphi_i\rangle$, logo suas propriedades estatísticas serão descritas via operador matriz de densidade:

$$\rho = \sum_i w_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| \quad (18).$$

Cuja probabilidade está normalizada, de modo que:

$$\sum_i w_i = 1 \quad (19).$$

Agora, tomando o conjunto de kets ortonormalizados ($|n\rangle$) ($n = 1, 2, \dots$) os elementos de matriz de ρ nessa base serão dados por:

$$\langle n | \rho | m \rangle = \sum_i w_i \langle n | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m \rangle \quad (20)$$

Determinamos o traço de ρ nesta base fazendo:

$$\text{tr}(\rho) = \sum_n \sum_i w_i \langle n | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | n \rangle = \sum_n \sum_i w_i \langle \varphi_i | n \rangle \langle n | \varphi_i \rangle = \sum_i w_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 \quad (21)$$

O valor esperado sobre um ensemble de um operador \hat{A} com relação à base $|\varphi_i\rangle$ é definido como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i w_i \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle \quad (22)$$

Tomando uma base mais geral, temos:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i w_i \sum_n \sum_m \langle \varphi_i | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \langle n | \varphi_i \rangle \quad (23)$$

Com o auxílio de (19).(20) teremos:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \sum_m \langle n | \rho | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \quad (24)$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\rho \hat{A}) \quad (25)$$

2.3.1.1 Energia média, entropia magnética.

Para um ensemble canônico a matriz densidade possui a seguinte forma:

$$\delta = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \quad (26)$$

Sendo $\beta = \frac{1}{k_B T}$, \mathcal{H} o hamiltoniano e \mathcal{Z} a função de partição associada ao ensemble canônico, dada por:

$$\mathcal{Z} = \sum_m e^{-\beta \varepsilon_m} \quad (27)$$

Sendo ε_m os autovalores de energia de \mathcal{H} .

Podemos generalizar a matriz densidade expressando-a na base $|\varepsilon_m\rangle$ ($m = 1, 2, \dots$) dos autovetores de \mathcal{H} de modo que:

$$\delta = \frac{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m} |\varepsilon_m\rangle \langle \varepsilon_m|}{Z} \quad (28)$$

Os potenciais termodinâmicos (energias livre de Helmholtz (A) e Gibbs (G)) são usualmente utilizados para determinar os parâmetros magnetização, entropia e calor específico. Especificamente, em processos onde são mantidos constantes temperatura (T), variável extensiva (X) e número de átomos ($\{N_j\}$), o potencial termodinâmico energia livre de Helmholtz, é útil na medida do calor acessível. Obtemos sua equação fundamental a partir da energia interna (U) somada ao termo devido ao acoplamento térmico:

$$A - U + ST = 0. \quad (29)$$

Onde a entropia (S) indica o grau de desordem do sistema.

Utilizando a relação $U = \langle E \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$ e, com o auxílio das expressões (21), (26) e (28) podemos obter algebricamente a energia interna como se segue:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_m \varepsilon_m e^{-\beta \varepsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} \quad (30)$$

Enquanto A pode ser expresso em função de Z :

$$A = -k_B T \ln Z \quad (31)$$

Substituindo (27) e (30) em (29) encontramos a expressão geral para a entropia:

$$S = k_B \left\{ \ln \left(\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_m \varepsilon_m e^{-\beta \varepsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} \right\} \quad (32)$$

2.3.1.2 Magnetização

A magnetização (\vec{M}) é definida como a média do momento de dipolo magnético por unidade de volume, ou seja:

$$\vec{M} = \langle \vec{\mu}_j \rangle = g \mu_B \langle \vec{J} \rangle \quad (33)$$

Para a distribuição canônica utilizamos as expressões (25), (27) e (28) como meio à obtenção de \vec{M} :

$$\vec{M} = g\mu_B \frac{\sum_m \langle \varepsilon_m | \hat{f} | \varepsilon_m \rangle e^{-\beta \varepsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} \quad (34)$$

3 Resistividade elétrica na série Al_2 .

A ação de uma força externa (campo elétrico) sobre um condutor promove o deslocamento dos elétrons localizados na fronteira do nível de Fermi. Efeitos dispersivos aleatórios tendem a restaurar os elétrons à distribuição no estado estacionário, sendo isto determinado por um equilíbrio dinâmico entre a aceleração sob a presença do campo e a dispersão por desvios da simetria perfeita na rede (distorção da rede cristalina, fônons, momentos magnéticos locais desordenados, etc.).

Em relação à componente térmica, à medida que a temperatura se eleva, os centros iônicos oscilam cada vez mais, com isso, ondas elásticas termicamente excitadas dispersam os elétrons de condução, acarretando na diminuição do livre caminho médio e consequentemente na redução do tempo de relaxação entre colisões [13].

A separação dos coeficientes de transporte em várias contribuições é possível, sob certas circunstâncias, utilizando as "regras de soma", embora essas regras possam ter algumas exceções. No âmbito da equação de Boltzmann, a regra de Matthiessen é válida apenas se os mecanismos dispersivos puderem ser escritos como uma soma das diferentes contribuições à dispersão, significando a independência entre estes processos [14].

3.1 Regra de Matthiessen

Ao analisar as propriedades de transporte elétrico de um sólido cristalino, onde várias possibilidades de espalhamento coexistem simultaneamente, consideramos que os processos ligados à resistividade sejam somados separadamente, investigando cada causa separadamente. Assim, a resistividade total será proporcional às probabilidades de transição, considerando aditivos os mecanismos de espalhamento coexistentes [13]. Como exemplo, considere o caso onde estão presentes a interação elétron-fônon e impurezas. Uma aproximação eficiente ao tempo total de espalhamento é dada por:

$$\frac{1}{\tau^{tot}(\vec{k}; c)} = \frac{1}{\tau^{ef}(\vec{k}; c)} + \frac{1}{\tau^{imp}(\vec{k}; c)} \quad (35)$$

Em (35) τ^{ef} e τ^{imp} são calculados separadamente quando os dois mecanismos estão presentes e, o vetor de onda \vec{k} carrega informações sobre a dependência energética e anisotrópica, enquanto c determina a concentração de impurezas [13].

Inadequações a esta regra são mínimas e geralmente explicadas com base nas diferenças anisotrópicas do tempo de relaxação, das impurezas e do espalhamento por fônons sobre a superfície de Fermi. Nos metais puros a resistividade elétrica total pode ser expressa aproximadamente como soma de dois termos: uma componente devido a fônons ρ_f e uma componente residual ρ_0 .

3.2 Resistividade residual e fônons.

Apesar da maioria dos mecanismos de espalhamento apresentar dependência com a temperatura, a resistividade residual não possui esta propriedade, pois esta grandeza indica diretamente a concentração de impurezas, contornos de grãos e desordenamento do composto, que alteram a periodicidade da rede e dispersam os elétrons. Com respeito ao espalhamento por fônons, a dependência com a temperatura está ligada às vibrações da rede, que provocam perturbações no potencial periódico. O elétron ao passar de um estado da rede para outro, via interação com fônons, absorverá ou emitirá um quantum de energia vibracional. Basicamente, o modelo de Debye para as quantizações das vibrações da rede fornece uma dependência com T^3 que junto com a dependência quadrática da população de fônons conduz a uma variação com T^5 na região de baixas temperaturas. Em altas temperaturas é suficiente considerar o modelo de Einstein em que os átomos vibram independentemente ao redor de suas posições de equilíbrio. Neste caso a resistividade varia linearmente com T . Para a região intermediária é bem conhecido que a relação de Bloch-Grüneisen interpola bem os casos anteriores de baixas e altas temperaturas [14].

3.3 Resistividade elétrica em ferromagnetos

As interações magnéticas de longo alcance, entre os íons TR presentes nas séries RAI_2 , têm impacto significativo no transporte elétrico. Nestes compostos os elétrons de condução estão acoplados aos spins locais via interação de troca. Esta interação leva ao surgimento de novos processos de espalhamento, aditivos à resistividade residual e de fônons. Por exemplo, se os momentos iônicos estiverem paralelamente alinhados com uma direção particular, não deverá ocorrer espalhamento, devido a este sistema ordenado. Por outro lado, em uma temperatura finita, quando os íons TR possuem energia térmica suficiente para alterar, parcialmente, a orientação dos momentos, estes se tornarão fontes de espalhamento dos elétrons de condução. Além disso, compreendendo a rede magnética dos compostos RAI_2 como um potencial periódico que, em baixas temperaturas não provoca dispersão dos elétrons

de condução, devido aos momentos locais, a agitação térmica gera deslocamentos magnéticos dispersivos capazes de desfazer o alinhamento entre os spins, os quais em $T \ll T_c$ estão perfeitamente alinhados, causando o surgimento de outra fonte de espalhamento, cuja maior contribuição deriva da componente de ondas parciais d [15]. Igualmente, a distribuição de carga não esférica dos elétrons $4f$ impõe uma direção preferencial do alinhamento quadrupolar, logo, é razoável esperar por diferentes valores de resistividade quando a orientação do campo molecular difere da corrente.

Em suma, considerando a válida a regra de Matthiessen para os compostos RAI_2 , expressamos a resistividade elétrica como a soma das contribuições individuais relativas ao espalhamento por imperfeições (ρ_0), por fônons (ρ_{ph}) e pela ordem magnética (ρ_{mag}).

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{mag} \quad (36)$$

Teoricamente a parcela referente à variação da magneto resistividade (MR) pode ser obtida diretamente:

$$\Delta\rho_{mag} = \rho_{mag}(H, T) - \rho_{mag}(0, T) \quad (37)$$

A consideração em (37) deve-se ao pequeno efeito magnetoelástico nos compostos RAI_2 , associado a independência da mobilidade e concentração dos portadores de carga em relação ao campo aplicado [1].

3.3.1 Efeitos dispersivos da interação $s - f$ em compostos RAI_2 .

Nos compostos RAI_2 a interação $s - f$ resulta em componentes da resistividade de grau superior, isto é, a quebra da continuidade em $\frac{d\rho(T)}{dT}$ para $H_{ext} = 0T$ indica um comportamento marcante do espalhamento magnético proveniente da interação de troca indireta, confirmado em situações onde $H_{ext} \neq 0T$ em que esta assinatura deixa de existir [1].

Neste trabalho utilizamos a aproximação do íon único para evidenciar a dependência térmica da componente magnética da resistividade. Podemos avaliar os efeitos do acoplamento dipolar e da distribuição não esférica dos elétrons $4f$ sobre a mobilidade dos portadores de carga (baseados na teoria de transporte de Boltzmann) utilizando os resultados obtidos por Ravishankar, et.al [16]:

$$\rho_{dip} = \rho_{dip}^0 x (\langle \hat{O}_{-1}^1 \hat{O}_1^1 \rangle + \langle \hat{O}_1^1 \hat{O}_{-1}^1 \rangle) \quad (38)$$

em que a média térmica é definida como:

$$\langle AB \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i,j} \exp(-\varepsilon_j / kT) \times \frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_i) / kT}{1 - \exp(-(\varepsilon_j - \varepsilon_i) / kT)} \langle j|A|i \rangle \langle i|B|j \rangle \quad (39)$$

Tal contribuição é anisotrópica, pois depende da direção do eixo de quantização, dos estados dos elétrons de condução e do momento multipolar do íon de terra rara. Melhor dizendo, os operadores O_n^m estão definidos segundo o eixo de quantização ao longo da direção da corrente, enquanto os estados $|i\rangle$ e $|j\rangle$ estão definidos segundo o eixo de quantização magnético. Logo, em condições onde se deseja caracterizar as propriedades magnéticas anisotrópicas dos diferentes eixos cristalográficos é necessário girar os operadores de Stevens presentes em ρ_{dip} tornando-os paralelos ao respectivo eixo de interesse. Para realizar esta tarefa utilizamos a relação de rotação:

$$O_{n'}^m = \sum_n d_{nm}^{(J)}(\beta) O_n^m \quad (40)$$

Onde $d_{nm}^{(J)}(\beta)$ é o operador rotação derivado de $D(\alpha, \beta, \gamma)$ associado a rotações finitas.

3.3.1.1 Representação de rotações finitas

O termo rotação pode ser interpretado como a mudança do sistema de referência em torno da origem. Com este procedimento cada ponto do espaço tridimensional terá novas coordenadas associadas a funções do antigo sistema através de parâmetros conhecidos como ângulos de Euler (α, β, γ) . Consideramos o efeito da rotação para descrever um campo variável, que em cada ponto do espaço toma um valor numérico, sendo este valor passível de ser expresso como função das coordenadas do ponto em questão. Ou seja, o ponto (p) localizado em r, θ, φ com respeito ao sistema de coordenadas S estará associado ao valor $f = f(r, \theta, \varphi)$ do campo variável. Por outro lado, o valor do campo variável para o mesmo ponto, de coordenadas r, θ', φ' com respeito ao novo sistema de coordenadas rotacionado S'' , será fornecido por $f' = f(r, \theta', \varphi')$. O efeito desta rotação sobre a representação de um

campo variável pode ser descrito formalmente com o auxílio do operador rotação como se segue:

$$\begin{aligned} - D(\alpha, \beta, \gamma) f(r, \theta, \varphi) &= f'(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta', \varphi') \\ - f'(r, \theta, \varphi) &= f(r, \theta'(\alpha, \beta, \gamma, \theta, \varphi), \varphi'(\alpha, \beta, \gamma, \theta, \varphi)) \end{aligned}$$

Note que f e f' são autovetores de L^2 e possuem o mesmo autovalor L . Logo, as autofunções do momento angular são transformadas segundo o esquema:

$$D(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta', \varphi') = \sum_{m'=-l}^l Y_{l,m'}(\theta, \varphi) \langle lm' | D(\alpha, \beta, \gamma) | lm \rangle \quad (41)$$

O operador $D(\alpha, \beta, \gamma)$ associado com rotações finitas pode ser conectado a um operador ligado a rotações infinitesimais. Para isto consideramos a rotação positiva em torno do eixo z expressa por: $(0,0,\gamma)$. Além do ponto (p) com coordenada φ , no sistema rodado, corresponder a um ponto com coordenada $\varphi' = \varphi + \gamma$ no sistema antigo. Ou seja, $f'(\theta, \varphi) = f(\theta, \varphi')$. Assim:

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} D(\alpha, \beta, \gamma) f(\theta, \varphi) = D(\alpha, \beta, \gamma) \frac{\partial}{\partial \varphi} f(\theta, \varphi) \quad (42)$$

$$\bullet L_x = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} D(\alpha, \beta, \gamma) f(\theta, \varphi) = D(\alpha, \beta, \gamma) \frac{i}{\hbar} L_x f(\theta, \varphi) \quad (43)$$

Portanto:

$$D(\alpha, \beta, \gamma) = c(\alpha, \beta) e^{\frac{i\gamma}{\hbar} L_x} \quad (44)$$

Similarmente à rotação β em torno do eixo y correspondente ao operador $e^{\frac{i\gamma}{\hbar} L_y}$, teremos:

$$D(\alpha, \beta, \gamma) = e^{\frac{i\alpha}{\hbar} L_x} e^{\frac{i\beta}{\hbar} L_y} e^{\frac{i\gamma}{\hbar} L_z} \quad (45)$$

As propriedades deste operador são descritas pelas regras algébricas dos operadores L_x, L_y, L_z equivalentes àquelas utilizadas com os operadores mais gerais J_x, J_y, J_z .

$$D(\alpha, \beta, \gamma) = e^{\frac{i\alpha}{\hbar}J_x} e^{\frac{i\beta}{\hbar}J_y} e^{\frac{i\gamma}{\hbar}J_z} \quad (46)$$

Fundamentalmente é conveniente escrever os elementos de matriz, de $D(\alpha, \beta, \gamma)$, de uma forma mais compacta, como se segue:

$$\langle jm' | D(\alpha, \beta, \gamma) | jm \rangle = \mathfrak{D}_{m'm}^{(i)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (47)$$

Pode-se escrever:

$$\mathfrak{D}_{m'm}^{(J)}(0, \beta, 0) \equiv d_{m'm}^{(i)}(\beta) \quad (48)$$

Lidamos com representações cuja matrizes J_z são diagonais. Logo devemos calcular os elementos de matriz

$$: \mathfrak{D}_{m'm}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im'\alpha} d_{m'm}^{(i)}(\beta) e^{im\gamma} \quad (49)$$

Sendo:

$$d_{m'm}^{(J)}(\beta) = \left\langle jm' \left| e^{\frac{i\beta}{\hbar}J_y} \right| jm \right\rangle \quad (50)$$

3.3.2 Mecanismos de espalhamento dependente do alinhamento entre spins.

A magnitude da componente magnética da resistividade obtida a partir de (38) é atribuída à dispersão dos momentos localizados $4f$. Tal aproximação assume que os elétrons $4f$ dos metais TR estão localizados nos sítios atômicos, enquanto a condutividade é devido à mobilidade dos elétrons $5s$, que constituem uma banda itinerante e estão acoplados aos elétrons f através da interação de troca. Em temperaturas abaixo da transição ferromagnético-paramagnética (FM-PM), a variação nas direções dos elétrons- f resulta no surgimento de um potencial de troca não homogêneo, alterando a condutividade dos elétrons- s . Com o aumento da temperatura, além da FM-PM, os spins tornam-se mais desordenados e a componente

magnética da resistividade se torna constante [17]. Além disso, nesta região as interações de curto alcance são desprezíveis, de modo a não existir correlação entre spins vizinhos. Assim, a resistividade por desordem de spin (ρ_{rds}) pode ser obtida por uma extrapolação para baixas temperaturas [18].

$$\rho_{rds} = \frac{3\pi N m^*}{2e^2 \hbar E_F} \Gamma^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1) \quad (51)$$

N é o número de íons R^{3+} no volume V , m é a massa efetiva e e a carga dos elétrons de condução, E_F a energia de Fermi, Γ é a integral de troca efetiva $s - f$, J o momento angular total do íon e $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ o fator de Gennes [14].

4 Estado da Arte

4.1 Contribuições termo magneto estrutural na série RAI_2

Os compostos RAI_2 atraem considerável interesse devido as suas propriedades termo-magnéticas particulares. De acordo com Durga Paudyal, et. al. a presença simultânea da sobreposição das funções de onda dos elétrons $4f$ localizados com os estados (spd) levam ao surgimento de fenômenos intrigantes, quando os membros desta série são submetidos a campos magnéticos externos [9]. Sabe-se que os íons terras raras, no estado trivalente, dão origem as propriedades magnéticas determinadas pelo desdobramento do multiplete J pelo CEC e interação de troca. A competição entre estas interações define o ordenamento magnético, isto é, caso a interação de troca prevaleça sobre a energia eletrostática, o estado fundamental será magnético, e para baixas temperaturas o ordenamento será ferromagnético [19]. Além disso, a interação de troca indireta $5d - 4f$ induz a deformação do momento quadrupolar dos elétrons da banda de valência. Ou seja, a simetria não esférica dos elétrons $5d$ provoca, através da hibridização com outros elétrons da banda de valência, a não-esfericidade da densidade eletrônica dos orbitais desta banda. Este acoplamento afeta, significativamente, o grau de sobreposição das funções de onda dos elétrons [20]. Arjun K. Pathak, et.al. indicaram os desdobramentos $\text{CEC} - 4f$ como razão primária para a distorção estrutural do composto PrAl_2 [8]. Enquanto no composto HoAl_2 a distorção estrutural cúbica para ortorrômbica deriva do desdobramento $\text{CEC} - 4f$ somada a competição entre o desdobramento de troca e $\text{CEC} - 5d$ [9]. Por sua vez, os níveis t_{2g} spin up e spin down suavemente modificados pelo desdobramento spin-down $4f - \text{CEC}$ resultam na fraca anomalia observada em baixa temperatura do DyAl_2 [9].

Conforme todo exposto acima, inúmeras pesquisas a respeito dos efeitos da interação de troca e o CEC apontam as prováveis origens de fenômenos físicos observados na série RAI_2 . Outros tópicos, que se somam a estes, são a reorientação de spin (RS) [5], compensação magnética [21] [22] [23], além da influência do campo magnético sobre a estrutura magnética [24]. Em particular, a RS merece destaque, pois, este processo altera drasticamente a evolução térmica da magnetização em torno da transição, quando o sistema é submetido a mudanças na direção ou intensidade do campo magnético aplicado. Por exemplo, V.S.R. de Sousa, et. al. apontam que a RS de primeira ordem observada no composto HoAl_2 , em torno de 20K, pode ser atribuída a competição entre o CEC e a interação de troca [25]. Enquanto L. A. Gil, et. al.

descrevem a influência da RS sobre o efeito magneto calórico anisotrópico [5]. Finalmente, S. Baran, et. al. investigaram as propriedades termodinâmicas do HoAl_2 na forma policristalina, e definiram sua capacidade refrigerante de 95 J/mol a 9T, além da relação $\Delta S(T, H) \sim H^n$ para temperaturas até 40K [26]. Já no composto NdAl_2 , M. V. de Souza, et. al. relacionaram a dinâmica da magnetização com o declive na curva de $T_{\text{RS}}(H_{\text{ext}})$ [27].

Os efeitos magneto resistivos, observados nos compostos RAl_2 , tem despertado o interesse de pesquisadores, principalmente por conta da relação com as propriedades termodinâmicas [28]. Segundo J. Sakurai, et. al. a curvatura em $\rho(T_c)$ reflete diretamente as interações local e de longo alcance presente nos compostos RAl_2 , as quais também são visualizadas na série RNi_2 [29]. Esta característica evidencia a estreita relação existente entre as propriedades cristalográficas e magnéticas nestas séries. Outras semelhanças também estão visíveis em medidas de $\rho(T > T_c)$, onde as correlações spin-spin desaparecem quase por completo, pois a dependência térmica é linear e largamente devida a fônons [23] [24]. De acordo com Jean Marc Fournier, durante este intervalo de temperatura, o espalhamento por desordem de spin nas series RAl_2 , pode ser descrito pelo conhecido fator de De Gennes [25].

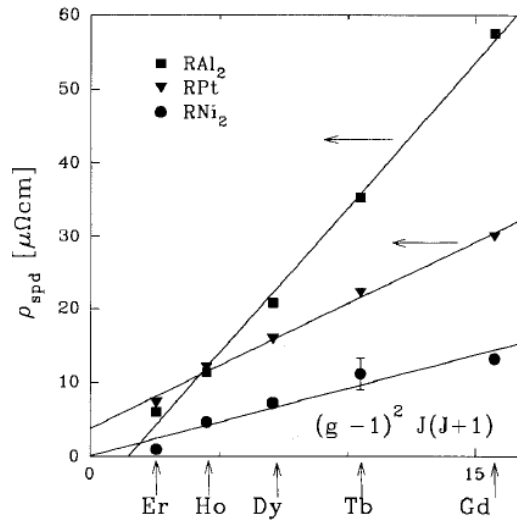


Figura 1: Os valores do espalhamento por desordem de spin determinados experimentalmente para os compostos de RAl_2 , RPt e RNi_2 foram plotados como função do fator de Gennes, $(g-1)^2 J(J+1)$.

4.2 Propostas de conexão entre $(-\Delta S_{\text{mag}})$ e $(-\Delta \rho_{\text{mag}})$

Os estudos relativos a conexão entre as propriedades termomagnética e resistiva, de metais magnéticos, tiveram início com a proposta apresentada por H. H. Potter na forma da expressão $C_p \Delta T_{\text{mag}}(T) = AT_c^n [\Delta \rho_{\text{mag}}(T) / \rho_{\text{mag}}(0, T)]$ [2]. Posteriormente Campoy, et. al. desenvolveram um modelo fenomenológico capaz de conectar a variação de desordem

magnética ($-\Delta S_{mag}$) com a variação da resistividade magnética ($-\Delta \rho_{mag}$) dos policristais ($R = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er}$)Al₂ através de uma relação de potencia com a temperatura: $-F\Delta \rho_{mag} = -\Delta S_{mag} \left(\frac{T}{T_c}\right)^n$ com $m=1$ para $T > T_c$ e $m=0$ para $T < T_c$ [1] Posteriormente, os resultados experimentais dos compostos monocristalinos ($R = \text{Nd, Sm, Tm, Ho}$)Al₂ analisados por M. Patra, et. al., [3][4] indicaram desvios na correlação entre a resistividade e a variação da entropia magnética para direções cristalográficas específicas. M. V. de Souza, et. al. mostraram que para o composto HoAl₂ a correlação é verificada para o expoente $n=0.1$ [30].

Baseado no descrito acima, a série RAl₂ ainda hoje desperta um grande interesse científico. Seja devido as suas propriedades termodinâmicas fascinantes e potencial aplicação na refrigeração magnética ou por conta dos efeitos do campo magnético sobre suas propriedades de transporte elétrico convencional ou anisotrópico.

5 Metodologia de pesquisa

A metodologia está baseada principalmente na modelagem computacional de alguns materiais ferromagnéticos RAl_2 , RNi_2 ou RNi_5 . Para isto foi necessária a preparação de programas computacionais em Mathematica e Fortran para cálculos mediante auto-consistência da magnetização, energia livre, entropia e resistividade elétrica (dipolar ou quadrupolar) para confrontar com resultados de medidas experimentais.

5.1 Auto consistência

Os cálculos necessários à obtenção das grandezas de interesse provém do método numérico da auto consistência. Neste procedimento, grandezas como a magnetização, cujo cálculo está ligado à obtenção dos autovalores e autovetores, os quais por sua vez dependem da magnetização, podem ser determinados. Abaixo, o diagrama de blocos e as principais etapas deste método.

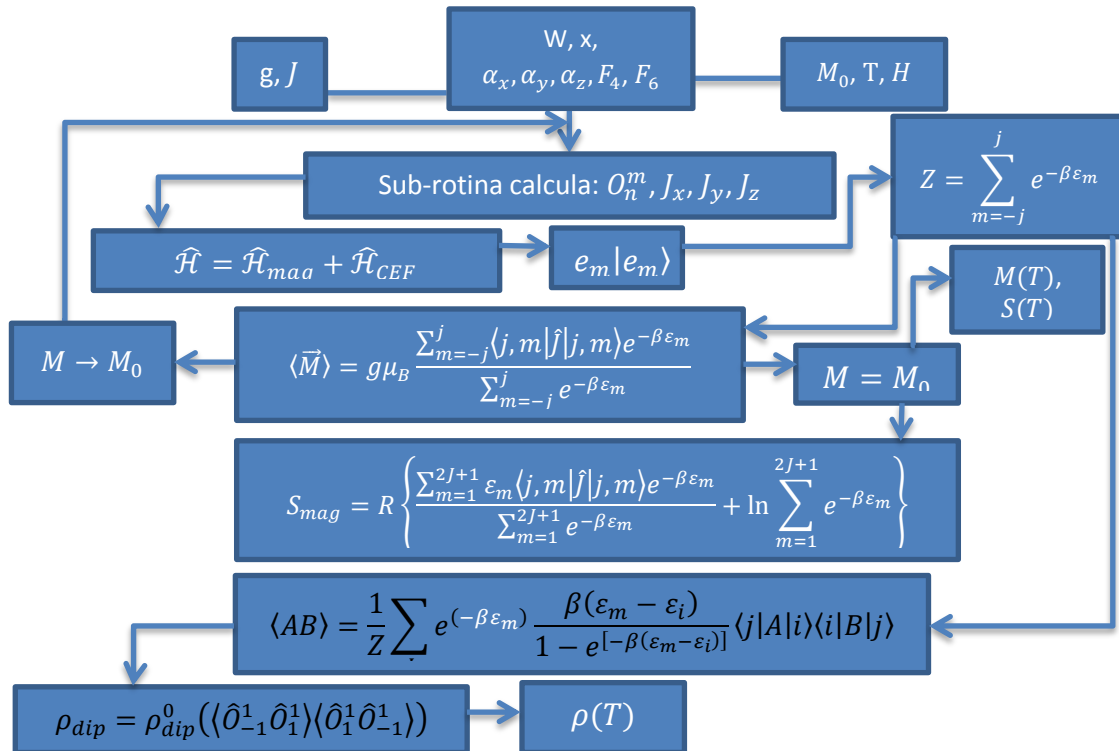


Figura 2: Diagrama em blocos da auto consistência

Primeiramente fornecemos ao programa os parâmetros de entrada. Da esquerda para direita temos:

1. Parâmetros do íon livre.

- 1.1. Fator de Landé (g) e momento angular total (J).
2. Parâmetros do sistema RAl_2
 - 2.1. W, x, F_4, F_6, η .
3. Magnetização teste (M_0), temperatura, intensidade e direção ($\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$) do campo magnético aplicado.
4. A primeira sub-rotina calcula as componentes J_x, J_y e J_z e constrói os operadores equivalentes de Stevens (O_n^m).
5. O hamiltoniano padrão é construído.
6. Os autovetores e seus respectivos autovalores de energia são obtidos.
7. Construção da função de partição (Z).
8. Cálculo da magnetização M .
9. Conferência dos resultados da magnetização.
 - 9.1. Caso $M \neq M_0$, ou seja, o resultado supera a margem de erro escolhida, o programa passa a refazer os cálculos considerando a substituição de M_0 por M . Em nossos cálculos consideramos $|M - M_0| \leq 10^{-3}$ como precisão.
 Este processo auto-consistente permanece até a obtenção de $M = M_0$ dentro da margem de erro usada.
- 9.2. Caso $M = M_0$, o programa terá os valores certos dos autovalores e autovetores para determinar as grandezas físicas de interesse.
10. Cálculo da média térmica da resistividade.
 - 10.1. Os operadores de Stevens devem contemplar a orientação de \vec{H}_{ext} .

6 Resultados

6.1 A família RAl_2

Tabela 6-1: Algumas propriedades dos lantanídeos

Z	Íon	Ion	$l_z=3 (3,2,1,0,-1,-2,-3)$	S	$L = \sum_z l_z$	J	g
Trivalente							
57	Lantânio ³⁺	[Xe] 4f ⁰	-	0	0	0	-
58	Cério ³⁺	[Xe] 4f ¹	↑	1/2	3	5/2	6/7
59	Praseodímio ³	[Xe] 4f ²	↑↑	1	5	4	4/5
60	Neodímio ³⁺	[Xe] 4f ³	↑↑↑	3/2	6	9/2	8/11
61	Promécio ³⁺	[Xe] 4f ⁴	↑↑↑↑	2	6	4	3/5
62	Samário ³⁺	[Xe] 4f ⁵	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2	2/7
63	Európio ³⁺	[Xe] 4f ⁶	↑↑↑↑↑↑	3	3	0	-
64	Gadolínio ³⁺	[Xe] 4f ⁷	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2	2
65	Térbio ³⁺	[Xe] 4f ⁸	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6	3/2
66	Disprósio ³⁺	[Xe] 4f ⁹	↑↓↑↓↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2	4/3
67	Hólmio ³⁺	[Xe] 4f ¹⁰	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	2	6	8	5/4
68	Érbio ³⁺	[Xe] 4f ¹¹	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑	3/2	6	15/2	6/5
69	Túlio ³⁺	[Xe] 4f ¹²	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑	1	5	6	7/6
70	Itérbio ³⁺	[Xe] 4f ¹³	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	1/2	3	7/2	8/7
71	Lutécio ³⁺	[Xe] 4f ¹⁴	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	0	0	0	-

A descrição das propriedades magnéticas de compostos formados por íons lantanídeos (Ln^{+3}) derivam das regras de Hund, as quais informam as configurações eletrônicas dos átomos no estado fundamental. De forma tal que, os elétrons tendem a ocupar orbitais de menor energia (vide tabela 5.1):

Os parâmetros de simulação considerados estão reportados na literatura e listados na tabela 5.2. As temperaturas de Curie (T_C) estão reportadas nas referências indicadas na última coluna e o parâmetro de troca foi escolhido para reproduzir tais valores.

Tabela 6-2: Temperatura de Curie (T_C), parâmetro de troca (η), parâmetros de campo cristalino (W, x) de alguns compostos RAl_2 .

Composto	$T_C(\text{K})$	$\eta(\text{T}^2/\text{mev})$	X	W(mev)	Eixo fácil	Ref.
DyAl ₂	61.0	41.6	0.2983	-0.0111	[001]	[31]
HoAl ₂	31.5	22.3	-0.34	0.015	[110]	[5]
NdAl ₂	77.0	500.7	-0.37	0.16	[001]	[27]

6.1.1 DyAl₂

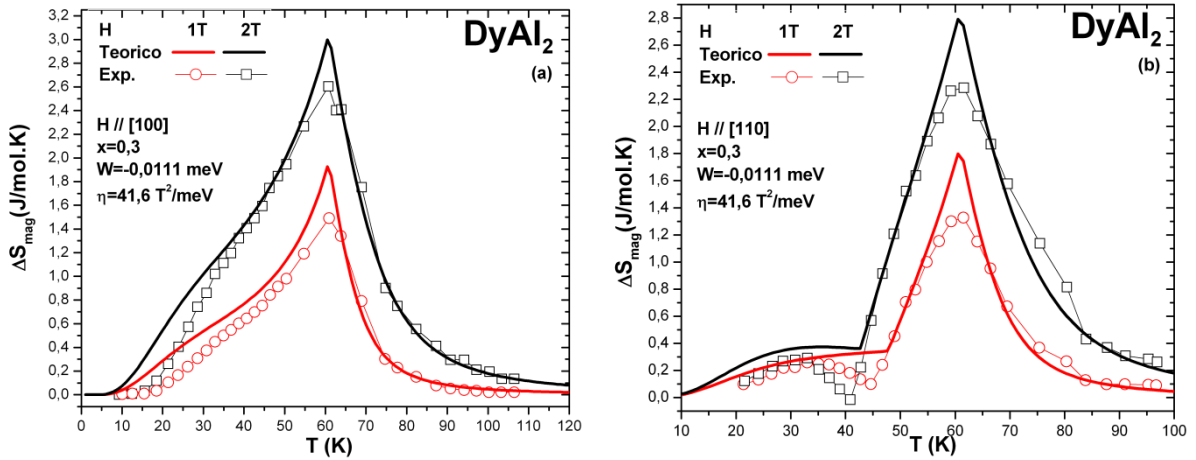


Figura 3: Evolução térmica da variação de entropia magnética calculada (linhas sólidas) e experimental (símbolos abertos) para $\Delta H=1$ T em vermelho e $\Delta H=2$ T em preto. As direções de aplicação do campo magnético são [100] (a) e [110] (b).

O composto DyAl₂ apresenta ordenamento ferromagnético para temperaturas abaixo de 61 K e eixo de fácil magnetização em [100] devido a anisotropia magnetocristalina proveniente do CEC [31]. Sua estrutura cristalina tipo-MgCu₂ e simetria pontual $\bar{4}3m$ possibilita adotar a expressão (15), que conjuntamente aos parâmetros listados na Tabela 6-2 descreve suas propriedades termomagnéticas termodinâmicas.

A Figura 3 mostra a variação do potencial magneto calórico anisotrópico calculado para o DyAl₂, considerando a aplicação do campo magnético paralelo aos eixos cristalográficos [100] (figura 3a) e [110] (figura 3b) comparado com os dados experimentais disponíveis na literatura [31]. Nosso modelo apresenta excelente concordância com os dados experimentais para ambas as direções. Em (a) podemos observar o comportamento usual de $-\Delta S_{mag}(T)$, ou seja, livre de anomalias ao longo de todo intervalo de temperatura apresentado. Para a ilustração (b) observamos a presença de dois máximos nas curvas, o primeiro, mais intenso, surge da transição ferromagnética-paramagnética de segunda ordem em ≈ 61 K, enquanto o segundo que ocorre em ≈ 35 K é proveniente da transição de reorientação de spin.

A reorientação de spin é outro aspecto importante verificado na família dos compostos RAl₂. Onde a anisotropia magnética, altera o perfil da variação isotérmica da entropia magnética à medida que a direção do campo magnético aplicado é alterada. De fato, nos compostos intermetálicos, as interações CEF e quadrupolar, que definem o eixo magnético fácil, estão intimamente relacionadas com a distribuição esférica das nuvens de carga de elétrons $4f$. Por outras palavras, a nuvem de carga $4f$ adota a sua forma e orientação de uma maneira a ser energeticamente favorável para minimizar o acoplamento com as interações acima mencionadas, conduzindo ao aparecimento dos eixos magnéticos fáceis. Por outro lado,

a aplicação do campo magnético em eixos magnéticos não simples pode modificar este cenário. Isto é, para campo magnético e temperatura suficientemente intensos, os momentos $4f$ são levados a uma nova configuração magnética, paralela ao campo magnético aplicado, de uma forma que pode ser abrupta ou suave. Essa transição de ordem-ordem (chamada reorientação de spin) tem características distintas da transição FM-PM. Para o DyAl_2 merece destaque o intervalo de temperatura $20\text{K} < T < 41\text{K}$, onde ocorre a reorientação de spin, que influencia diretamente a desordem magnética, assim como o transporte eletrônico, conforme pode ser visto na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Duas grandezas físicas controlam a tecnologia de refrigeração magnética (RM): a variação da temperatura em um ciclo e a eficiência do ciclo. Enquanto o primeiro pode ser medido diretamente, o segundo está relacionado com a variação na entropia do sistema, que só pode ser acessado usando abordagens diferentes de várias quantidades físicas experimentais. A RM é um método de resfriamento que está intimamente ligado ao efeito magnetocalórico (EMC), que tem atraído muito interesse devido à sua eficiência energética e características ambientalmente amigáveis, em comparação com a tecnologia comum de refrigeração de ciclo de gás, hoje em grande uso. Fisicamente, o EMC vem do acoplamento entre íons magnéticos e as vibrações da rede. Inicialmente, os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente; Então, sob um campo magnético aplicado, eles tendem a ser orientados paralelamente a este, levando à diminuição da componente magnética da entropia. No entanto, para garantir o equilíbrio energético termodinâmico, as componentes da entropia ligadas à temperatura se elevam resultando no aquecimento do material refrigerante. Após a remoção do campo magnético, os momentos magnéticos retornam suavemente (ou não) às condições iniciais, o que leva ao resfriamento [32]. Tal fenômeno magneto-termodinâmico sugere que o EMC seja uma resposta térmica de um material magnético a um campo magnético aplicado. Esta resposta é caracterizada por duas assinaturas termodinâmicas: a variação da temperatura adiabática e a variação isotérmica da entropia [32]. Geralmente, este efeito tem um máximo em temperaturas nas quais ocorrem transições magnéticas. Em compostos ferromagnéticos, quando uma transição de um estado ferromagnético para um estado paramagnético ocorre simultaneamente com uma transição estrutural, esse máximo é enfatizado [33]. Além disso, existem outros mecanismos que podem influenciar diretamente a intensidade de pico obtido como pressão [34], textura [35] e mudanças na direção do campo magnético em relação ao referencial cristalográfico [5].

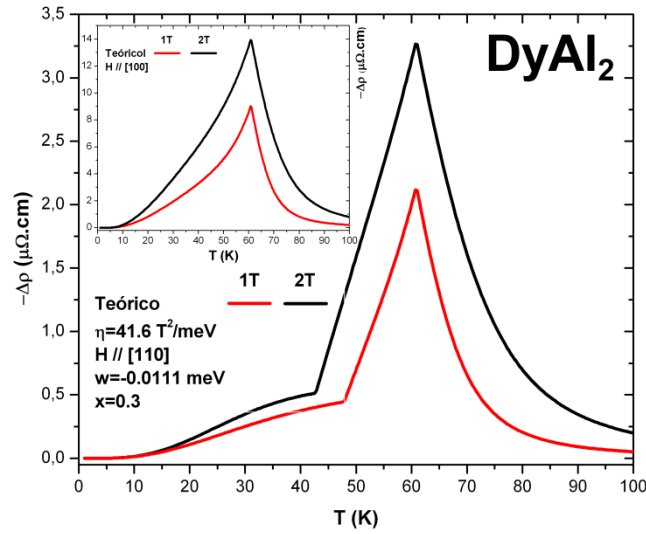


Figura 5: Variação da magneto resistividade anisotrópica calculada para variações do campo magnético de $\Delta H = 1\text{ T}$ (vermelho) e $\Delta H = 2\text{ T}$ (preto) aplicados ao longo das direções cristalográficas $[100]$ (anexo) e $[110]$ (destaque).

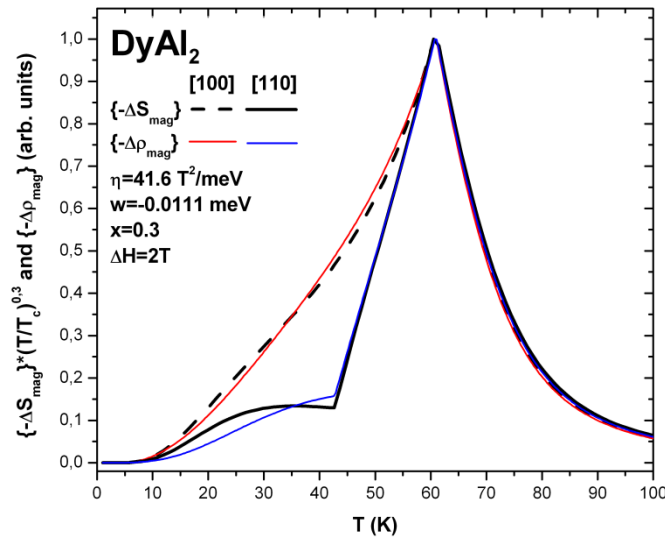


Figura 4: $\{-\Delta S_{\text{mag}}\} (T/T_c)^{0.3}$ e $\{-\Delta\rho_{\text{mag}}\}$ curvas normalizadas para variação de campos magnéticos $\Delta H = 2\text{ T}$ aplicado nas direções cristalográficas $[100]$ (pontilhado e vermelho) e $[110]$ (sólido e azul).

Na figura 4 mostramos a dependência térmica da variação da magneto resistividade anisotrópica para variações do campo magnético de $\Delta H = 1\text{ T}$ (vermelho) e $\Delta H = 2\text{ T}$ (preto) aplicados ao longo das direções cristalográficas $[100]$ (anexo) e $[110]$ (destaque). A similaridade entre a figura 3 e figura 4 é evidente. Até onde sabemos, não existem resultados na literatura sobre curvas experimentais da variação da magneto resistividade anisotrópica para efeitos de comparação. Como esperado a característica típica da condução eletrônica em metais é evidente. Isto é, em temperaturas próximas ao zero absoluto, os momentos magnéticos que encontram-se paralelamente alinhados levam a resistividade magnética ao valor nulo. Assim, à medida que a temperatura se eleva este ordenamento é desfeito e, uma fonte ao espalhamento dos elétrons de condução é estabelecida.

Note que a transição para um estado fundamental ferromagneticamente ordenado também é aparente, a partir dos resultados calculados para resistividade. O crescimento da ordem da estrutura magnética decorre da redução da temperatura, ou seja, os momentos magnéticos tendem a se organizar gradualmente, e ainda mais na temperatura de transição ferromagnética-paramagnética, estando completamente alinhados em $T = 0K$. Inclusive todo processo é concomitante com uma diminuição da resistividade eléctrica. Assim, FM-PM é representada por um máximo local fraco nos dados de $-\Delta\rho(T)$.

. Embora a $-\Delta\rho_{mag}$ e a $-\Delta S_{mag}$ sejam duas grandezas distintos, onde a primeira está associada a uma alteração na taxa de dispersão dos portadores de carga por momentos magnéticos localizados desordenados quando se tornam progressivamente alinhados com o aumento do campo magnético e, a segunda uma medida da diminuição da desordem de spin com o aumento do campo magnético, é possível considerar que ambas quantidades conectadas. Inclusive por mostrarem respostas máximas na temperatura de transição FM-PM. Portanto, é natural buscar por uma possível correlação entre elas. A figura 5 mostra uma comparação entre a variação de resistividade magnética teórica e a variação de entropia magnética, ambas normalizadas. Apesar dos desvios em temperaturas abaixo de T_{SR} , está claro que a utilização de $\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.3}$ no intervalo $0K < T < 62.0K$ garante a similaridade entre as quantidades.

6.1.2 HoAl₂

O monocristal de HoAl₂ ordena-se ferromagneticamente mostrando uma deformação cúbica para tetragonal em torno de sua temperatura de Curie 31.5K. Neste composto, uma transição de reorientação spin espontânea é observada em 20 K, como resultado do deslocamento na energia mínima de campo eléctrico cristalino quando a magnetização transita da direção cristalográfica [110] para [001], alterando o eixo magnético fácil que abaixo de 20K está paralelo a [110] e acima desta temperatura encontra-se paralelo à direção [001]. Este processo pode alterar drasticamente a resposta magnética em torno da transição quando o sistema é submetido a mudanças na direção e intensidade do campo magnético aplicado. Esta é uma das razões pelas quais a RS é um tema de pesquisa interessante e está sendo amplamente estudado através de investigações experimentais e teóricas para entender sua dependência do campo magnético aplicado e estimar sua contribuição para a variação da entropia magnética [26] [25]. Recentemente, as propriedades magnéticas do HoAl₂

monocristalino em função da temperatura e do campo magnético ao longo das direções [100] e [110] foram estudadas em detalhe por Patra, et. al. [4]. Os resultados relatados sugerem a necessidade de melhorar os cálculos teóricos anteriores que levam em conta Zeeman e interações de troca magnética e CEC [36]. Comparando os resultados teóricos anteriores [36] com os experimentais [4], observa-se que os resultados mostram uma variação semelhante $-\Delta S_{mag}$ acima da temperatura de T_{SR} , mas abaixo desta concorda-se que a discrepância entre eles é observada. Ref. [36] mostram um pico positivo para direção [100], onde os resultados experimentais mostram um pico negativo para a mesma direção. Neste caso teórico $-\Delta S_{mag}$ foi obtido a partir da diferença entre a entropia magnética calculada com e sem campo magnético aplicado, enquanto a experimental foi obtida a partir de medidas magnetização usando a equação termodinâmica de Maxwell.

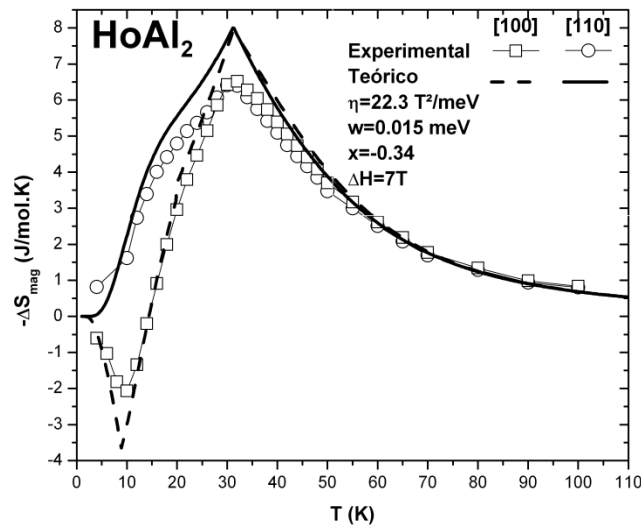


Figura 6: Variação isotérmica da entropia magnética, para variação do campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicada ao longo das direções cristalográficas [100] e [110], comparadas aos resultados experimentais do monocristal obtidos a partir da literatura [4].

Figura 6 mostra a dependência térmica de $-\Delta S_{mag}$ para $\Delta H = 7T$ ao longo das duas direções cristalográficas [100] e [110]. Observa-se que os resultados teóricos estão em concordância com os experimentais obtidos por Patra, et. al. [4] para ambas as direções. Para baixas temperaturas um pico negativo em $-\Delta S_{mag}$ na direção [100] ocorre em $T \approx 9K$. Uma corcova em torno de T_{SR} na direção [110] e o pico na temperatura de Curie também são reproduzidos por nossos cálculos. No entanto, uma diferença importante entre os resultados experimentais e teóricos para $-\Delta S_{mag}(T)$ é observada em $T = 20 K$ onde ocorre a transição RS espontânea. Nesta temperatura, para a direção [110], uma dobra está presente nos cálculos teóricos, utilizando um passo de 0,1K, a qual está ausente em curvas experimentais que

utilizam um passo de $\sim 2\text{K}$. Esta dobra é esperada nos cálculos teóricos devido ao caráter de primeira ordem da RS espontâneo que ocorre a uma única temperatura para o caso HoAl_2 . A ausência da dobra em curvas experimentais deve-se ao efeito combinado de um grande intervalo de temperatura e à dificuldade de ajustar $H = 0\text{T}$ no magnetômetro SQUID.

Na Figura 6 está evidente que na temperatura de transição FM-PM, os resultados teóricos de $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$ apresentam maior intensidade do que os resultados experimentais, mas mostram o mesmo comportamento. A diferença entre as intensidades, entre outras razões, pode ser parcialmente explicada por impurezas que podem influenciar as propriedades magnéticas fixando o movimento da parede do domínio. Além disso, note que na Ref. [4] não há menção ao método de fabricação e à pureza dos materiais de partida empregados nas experiências.

O valor experimental de $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$ para $\Delta H = 7\text{T}$ é $\sim 6,5 \text{ J/mol.K}^{-1}$ em FM-PM para as direções [100] e [110]. O valor calculado correspondente é $8,0 \text{ J-mol.K}^{-1}$. Basicamente, estas diferenças são devidas às simulações teóricas consideradas como um único domínio, no entanto, um ferromagneto é essencialmente formado por domínios magnéticos que podem alterar o seu volume e tendem a transitar nas direções de aplicação do campo magnético. Pode-se inferir uma explicação semelhante para a intensidade do pico negativo em torno da temperatura RS.

É claro, a partir da Figura 6, que a mudança na orientação do campo magnético aplicado provoca o aparecimento do efeito magnetocalórico inverso (IMCE) em baixas temperaturas. O IMCE corresponde a valores positivos de mudança de entropia magnética e implica um resfriamento em um processo adiabático quando um campo magnético é aplicado na direção [100]. Em um sistema antiferromagnético simples, esse fenômeno surge devido à competição entre componentes magnéticos paralelos e antiparalelos; Enquanto que em outros compostos de RAI_2 tais como HoAl_2 e DyAl_2 , esta propriedade está associada à competição entre o desdobramento 5d-exchange e 5d-CEF perto do nível de Fermi [9]. Na Figura 6, o IMCE observado na direção [100] é o vale em torno da temperatura de transição RS e atinge o mínimo em T_{SR} .

Na Figura 7 mostramos a variação anisotrópica da resistividade magnética para variação do campo magnético de $\Delta H = 7\text{T}$ aplicado ao longo das direções cristalográficas [100] e [110]. Nesse caso, normalizamos as curvas em FM-PM para realizar uma comparação. As principais características do comportamento experimental são reproduzidas por nossos cálculos. A semelhança entre as curvas das Figuras 6 e 7 é evidente. Por um lado, no limite de

campos baixos, a resistividade experimental está ligada ao alinhamento incompleto da magnetização ao longo da direção do campo. Por outro lado, para campos altos, há uma tendência para obter um único domínio devido a um campo induzindo alinhamento. Para os cálculos, é possível obter a resistividade com os eixos de quantização ao longo da direção da magnetização (isto é, paralela ao campo molecular) e ao longo da direção do campo. É cientificamente aceito que, em um sistema magnético, a resistividade elétrica e a entropia estão relacionadas [1]. Logo, é razoável considerar que a dispersão dos elétrons de banda de condução reflete com precisão as mudanças em um sistema magnético e, portanto, a entropia muda [30] levando a uma relação entre as variações de entropia e resistividade sob um campo magnético aplicado. Podemos verificar tal afirmação a partir da comparação entre $\{-\Delta S_{mag}(T)\}$ com $\{-\Delta \rho_{mag}(T)\}$ para $\Delta H = 7T$ ilustrada na Figura 8, os quais foram obtidos considerando a relação $\{-\Delta S_{mag}\} \left(\frac{T}{T_c}\right)^n = \{-\Delta \rho_{mag}\}$ para ambas direções. Para $\vec{H} // [100]$, $n = 0.1$ garante a correlação para temperaturas abaixo da transição FM-PM, enquanto para as demais temperaturas $n = 0$ desempenha a função semelhante. Para $\vec{H} // [110]$ a correlação se mantém com $n = 0$ durante todo o intervalo de temperatura apresentado. Portanto, é possível obter a conexão entre $\{-\Delta S_{mag}(T)\}$ e $\{-\Delta \rho_{mag}(T)\}$ na presença da reorientação de spin.

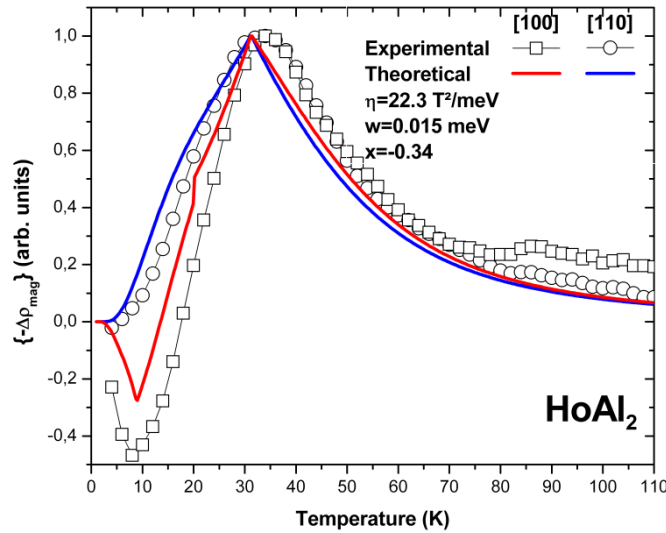


Figura 7: Variação normalizada da magnetoresistividade isotérmica, para a variação do campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicado ao longo das direções cristalográficas [100] e [110], comparados aos resultados experimentais do mono cristal obtidos na literatura [4].

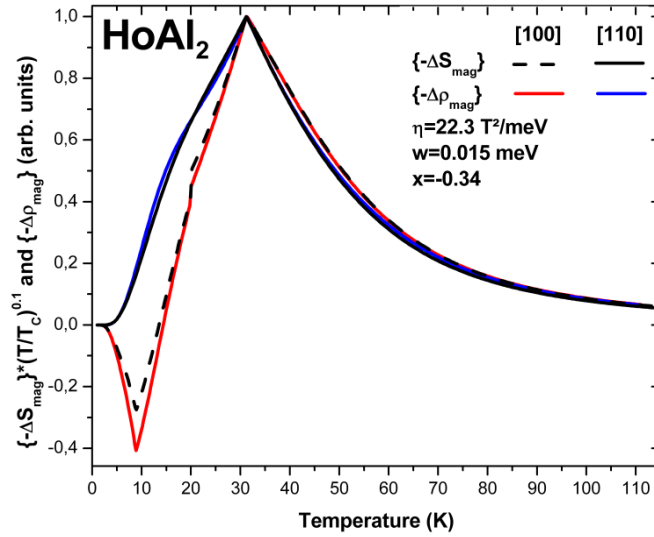


Figura 8: Curvas normalizadas $\{-\Delta S_{mag}\} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.1}$ (preto) e $\{-\Delta \rho_{mag}\}$ (cores) para a variação de campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicados nas direções cristalográficas [100] e [110].

6.1.3 NdAl₂

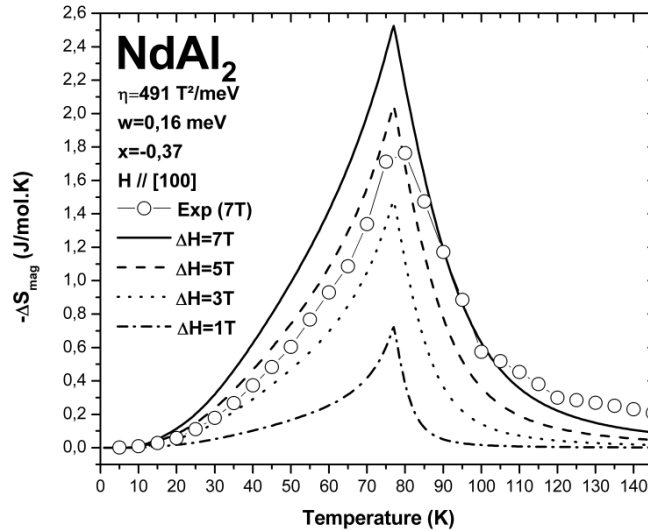


Figura 9: Variação teórica isotérmica da entropia, para vários campos magnéticos aplicados ao longo da direção cristalográfica [100] em comparação com resultados obtidos a partir da literatura [3].

Escolhemos estudar o NdAl₂ monocristalino por conta dos dados experimentais disponíveis na literatura [3], que nos permite quantificar e comparar suas propriedades termodinâmicas e de transporte. Em particular, tais medidas experimentais têm indicado sua potencial aplicação na refrigeração criogênica [3]. De acordo com esses dados, esse composto é um bom candidato para ser usado como material magnético refrigerante em um refrigerador magnético, que opera em intervalo de temperatura próximo ao nitrogênio líquido. Além disso, publicações anteriores sugerem a necessidade de revisão dos resultados teóricos prévios. De fato, previsões anteriores indicam que a RS ocorre apenas com a aplicação do campo

magnético paralelo a direção cristalográfica [111] [37]. Finalmente, permanece a dúvida sobre qual configuração de parâmetros CEC é a mais representativa das propriedades físicas do NdAl_2 . Geralmente, os parâmetros CEF, determinados experimentalmente por espalhamento inelástico de nêutrons, resultam na distribuição dos níveis de energia bem estabelecidas para toda a série RAl_2 . No entanto, a pesquisa sobre a dependência térmica e de spin do campo magnético hiperfino do ^{111}Cd apontam, alternativamente, outras configurações de parâmetros CEC [38].

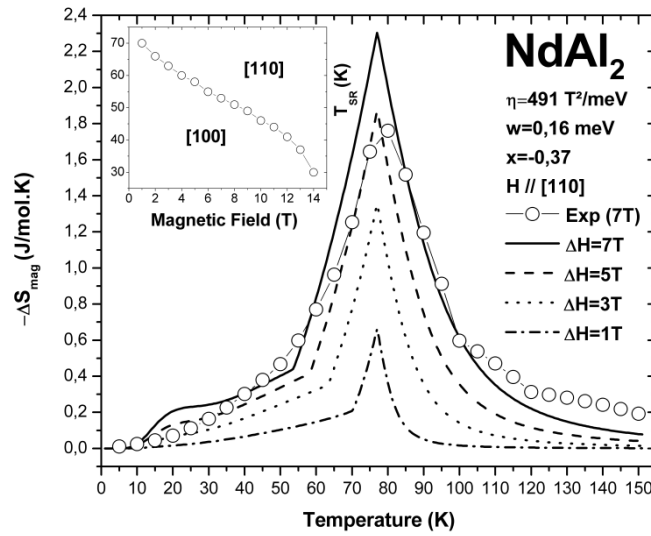


Figura 10: Variação isotérmica da entropia anisotrópica teórica, para diversas variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [110], comparadas aos resultados experimentais do monocristal obtidos na literatura [3]. O anexo mostra T_{RS} teórica vs. H_{RS} .

O composto magnético NdAl_2 cristaliza-se na estrutura cúbica de MgCu_2 e o magnetismo provém principalmente do estado magnético não preenchido de $4f$, levando à existência de momentos magnéticos locais, que são acoplados via interação de troca indireta devido aos elétrons de condução. A anisotropia magnética surge principalmente do CEC atuando sobre os íons de terras raras, que neste composto define a direção cristalográfica [100] como eixo magnético fácil [6]; Isto é, sem o campo magnético aplicado, os momentos magnéticos se alinham ao longo da borda do cubo. No entanto, se um campo magnético suficientemente intenso é aplicado ao longo das direções cristalográficas [110] ou [111], o resultado da competição entre anisotropias de quarta ordem e sexta ordem, na Eq. (11), resultam numa mudança de orientação dos momentos magnéticos ordenados, a partir da direção magnética fácil [100] para as direções cristalográficas [110] ou [111] não-fácil e dura, respectivamente.

O estudo do EMC e MR anisotrópicos no composto NdAl_2 foi realizado utilizando a teoria descrita acima. Na Figura 9, traçamos uma comparação do EMC entre os dados calculados (linha contínua) e experimentais obtidos na literatura [6] (símbolos), para variação

do campo magnético de $\Delta H = 7T$ aplicado ao longo do eixo [100]. Observe que os resultados obtidos da teoria concordam muito bem com os dados experimentais, de modo que as curvas EMC são suaves e não apresentam características incomuns.

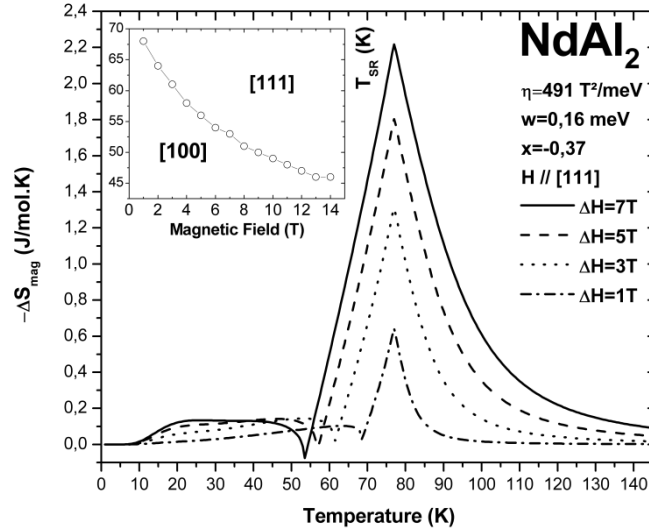


Figura 11: Dependência térmica da entropia isotérmica anisotrópica teórica para diversas variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [111]. O anexo mostra T_{RS} teórica vs. H_{RS} .

Para a direção cristalográfica [110], nossos resultados teóricos apresentam dois picos nas curvas $-\Delta S_{mag}(T)$ para $\Delta H > 1T$ (ver Figura 10). O pico de temperatura superior provém da transição de fase ferromagnética-paramagnética, enquanto que um pico inferior a $T \approx 20$ K, não observado em dados experimentais [3], emerge a anisotropia CEC considerada no cálculo do modelo. O anexo da Figura 10 ilustra a dependência da temperatura crítica da reorientação de spin calculada (T_{RS}). Note que as curvas teóricas obtidas mostram concordância com os dados experimentais. Acima destas curvas, o vetor de magnetização está alinhado ao longo da direção cristalográfica [110], e abaixo, o vetor de magnetização está ao longo da direção cristalográfica [100].

Figura 11 mostra a $-\Delta S_{mag}$ em função da temperatura para diversas variações do campo magnético aplicado na direção cristalográfica [111], onde as assinaturas do RS são evidenciadas por um pico largo a baixas temperaturas. O efeito do aumento da intensidade do campo magnético é diminuir monotonamente T_{SR} , como indicado pelo anexo da Figura 11. Comparando os anexos das Figuras 10 e 11, fica claro que a inclinação é maior para o caso [100] - [111] do que para o [100] - [110]. Isto está relacionado com a dinâmica de magnetização para diferentes planos cristalográficos. De fato, a Figura 12 e a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostram a diferença entre as evoluções térmicas da magnetização calculada para estas direções. Em ambas as figuras, há dobras em T_{SR} , que

obviamente, desaparecem para $T > T_{SR}$, indicando a condição $M_H = M_{Total}$ para todas as temperaturas, uma vez que o processo de reorientação do spin está totalmente concluído.

Para dar suporte as nossas previsões teóricas, comparamos nossos resultados teóricos relativos à dependência térmica de $-\Delta\rho_{mag}(H, T)$ em diferentes direções cristalográficas do monocristal de NdAl_2 com as medidas experimentais obtidas por Patra et al. [3]. No entanto, estes dados experimentais estão ligeiramente alterados em relação ao $-\Delta S_{mag}(H, T_{FM-PM})$, de modo que o parâmetro de troca mencionado acima ($\eta = 491 \text{ T}^2/\text{meV}$) foi revisado, levando-nos a utilizar o parâmetro de troca revisado $\eta = 508 \text{ T}^2/\text{meV}$ para descrever as propriedades de transporte, de maneira a assegurar uma melhor representação dos dados experimentais com resultados teóricos. Sabemos que a presença de impurezas e/ou defeitos estruturais na amostra influenciam diretamente no livre caminho médio dos elétrons de condução. Esse procedimento garante um bom acordo entre as curvas sólidas que representam nossos resultados teóricos e os símbolos que representam os dados experimentais.

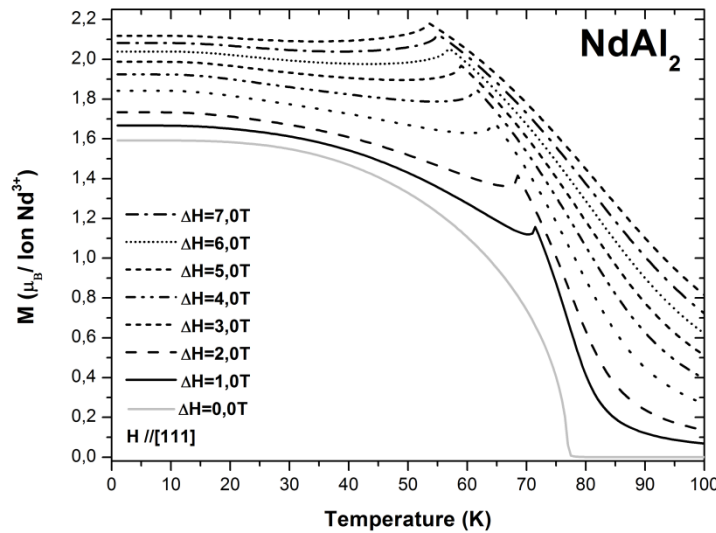


Figura 12: Dependência térmica da magnetização para diferentes variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [111].

A Figura 14 mostra a comparação entre dependência térmica da variação da resistividade anisotrópica calculada, para direção cristalográfica [100] (curvas) com a experimental (símbolos) [3]. Observe que as particularidades visualizadas em $-\Delta S_{mag}(H, T)$ também são observadas em $-\Delta\rho_{mag}(H, T)$. O comportamento similar ao circunflexo observado em ambas curvas indica que o pico superior está ligado a quebra do ordenamento magnético da sub-rede Nd^{+3} , ou seja, reduzindo a ordem da rede magnética com o aumento da temperatura, os momentos magnéticos localizados começam a desorientar-se a transição de ordem ferromagnética-paramagnética, quando estão completamente desalinhados. Neste ponto, o

MR é máxima, análoga ao observado no EMC. Esta semelhança entre EMC e MR demonstra que existe uma estreita correlação entre estas quantidades.

De acordo com o mencionado anteriormente, para efetuar os cálculos relativos a variação da resistividade magnética, considerando \vec{H}_{ext} paralelo ao eixo magnético [100], utilizamos os

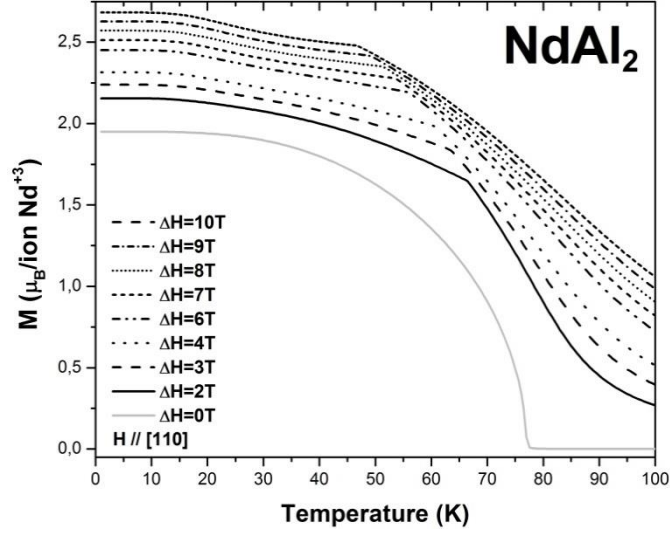


Figura 14: Dependência térmica da magnetização para diferentes variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [110].

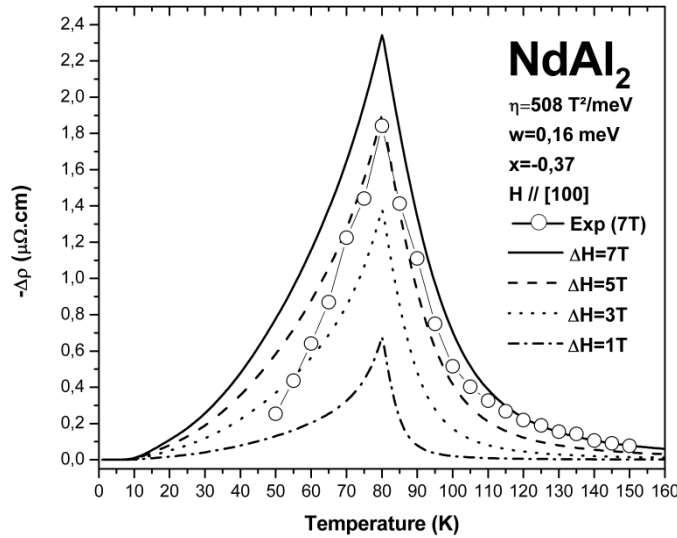


Figura 13: Magnetoresistividade teórica para variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [100] comparados com os resultados experimentais do monocristal obtidos da literatura [3].

operadores escada $O_1^1 = \frac{(j_x + i j_y)}{\sqrt{2}}$ e $O_{-1}^1 = \frac{(j_x - i j_y)}{\sqrt{2}}$ quantizados paralelamente ao eixo cartesiano \hat{z} . Já para \vec{H}_{ext} paralelo ao eixo magnético não-fácil [110] realizamos a rotação destes operadores a partir dos ângulos de Euler $\gamma = 45^\circ, \beta = 90^\circ, \alpha = 90^\circ$ obtendo $O_1^1 = \frac{-(j_x - j_z)}{2} - \frac{i j_y}{\sqrt{2}}$ e $O_{-1}^1 = \frac{(j_x - j_z)}{2} - \frac{i j_y}{\sqrt{2}}$. Os resultados teóricos estão deste procedimento estão ilustrados na Figura 15 e descrevem satisfatoriamente a região correspondente ao

espalhamento por desordem de spin ($T > 80K$). Contudo, para região de ordenamento ferromagnético, correspondente a $T < 80K$, os resultados teóricos apresentam desvios relativos ao processo de reorientação de spin. Além disso, a inflexão observada em baixas temperaturas ($T \sim 20K$), não observado nos dados experimentais, difere, quanto a forma, daquela visualizada em $-\Delta S_{mag}(H, T)$.

Para analisar a consequência da utilização do parâmetro $\left(\frac{T}{T_{FM-PM}}\right)^n$ sobre a concordância entre as quantidades em estudo, ilustramos na Figura 16 a dependência térmica da variação de resistividade anisotrópica normalizada (cores) acompanhada da variação da entropia anisotrópica (preto) para variação de campo magnético de $\Delta H = 7T$ aplicado nas direções cristalográficas [100] e [110]. Segundo indicam os resultados calculados, a relação direta é a mais apropriada para $T > 80K$, enquanto para o intervalo compreendido entre $0K < T < 80K$ a utilização do parâmetro $\left(\frac{T}{T_{FM-PM}}\right)^{0.1}$ acarreta na redução dos desvios entre as grandezas

Para complementar nosso trabalho, realizamos uma comparação entre os resultados teóricos e os dados experimentais obtidos por Pathak et. al.[8]. É importante esclarecer que, para obter um bom acordo entre dados experimentais e resultados teóricos, utilizamos o valor médio sobre as três principais direções cristalográficas cúbicas, por exemplo $(C_p^{[100]} + C_p^{[110]} + C_p^{[111]})/3$ [39].

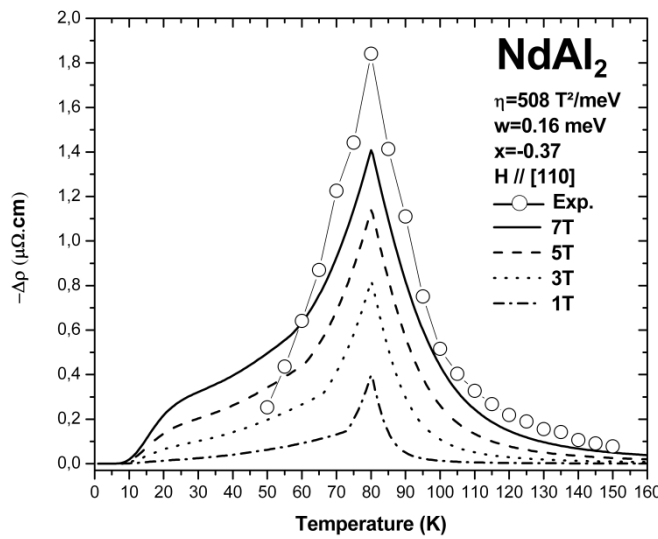


Figura 15: A magnetoresistividade teórica para variações de campos magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [110] em comparada aos resultados experimentais do mono cristal obtidos na literatura [3].

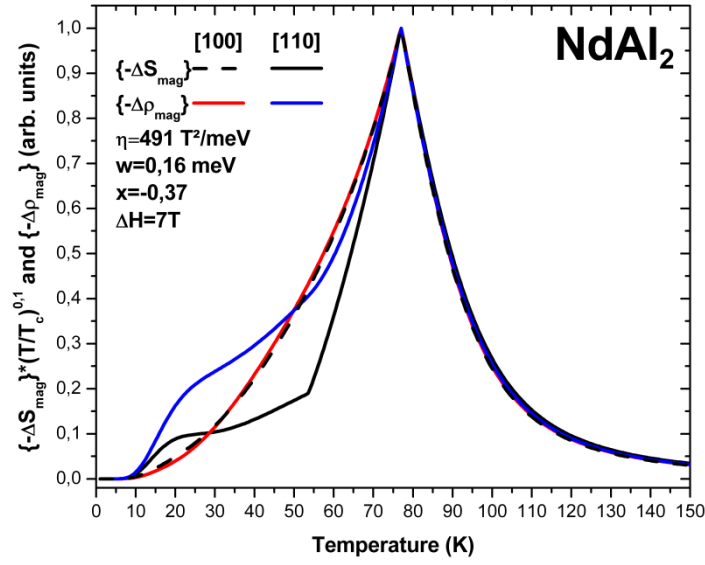


Figura 16: Curvas normalizadas $\{-\Delta S_{mag}\} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.1}$ (preto) e $\{-\Delta \rho_{mag}\}$ (cores) para a variação de campo magnético $\Delta H = 7T$ aplicados nas direções cristalográficas [100] e [110].

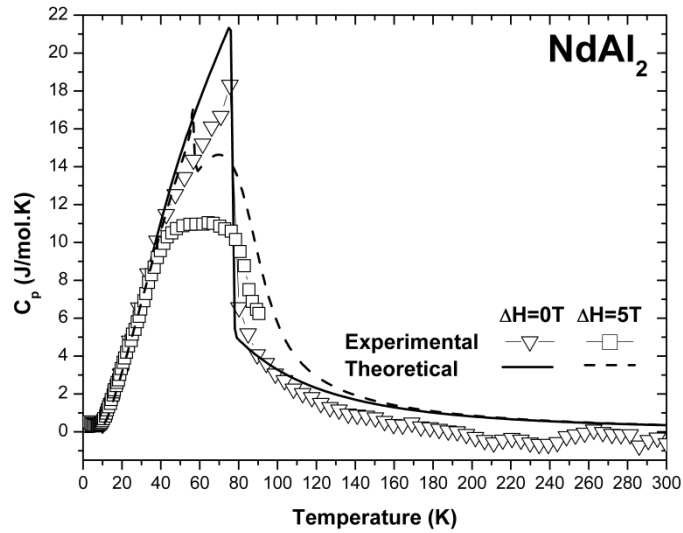


Figura 17: Dependência térmica do calor específico magnético teórico para $H = 0T$ e $H = 5T$ comparado aos resultados experimentais [8].

Figura 17 mostra a dependência térmica do calor específico magnético para campo magnético nulo e para o campo aplicado de 5T. As linhas contínuas representam os nossos resultados teóricos enquanto os símbolos representam os dados experimentais. As curvas teóricas para $C_p(0, T)$ concordam bem com os dados experimentais, embora a RS esperada em $C_p(5, 56K)$ não tenha sido observado em dados experimentais. Por sua vez, a entropia magnética teórica muda como uma função da temperatura para diversas variações de campo magnético, como mostradas na Figura 18, apresentam um comportamento típico semelhante ao circunflexo e concordam com dados experimentais, especialmente para $\Delta H = 1T$. Estes dados exibem a 68,5 K uma assinatura de RS típica, confirmada pelo diagrama de fases

mostrado no anexo da Figura 11. Note que esta transição é deslocada para temperaturas mais baixas com o aumento na intensidade do campo magnético aplicado.

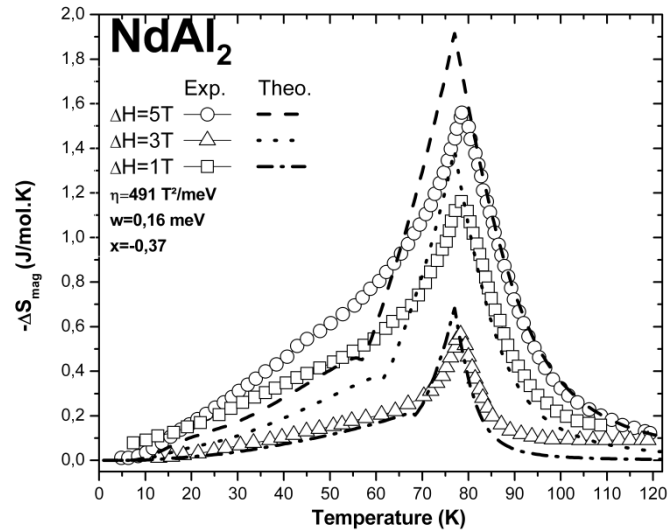


Figura 18: Dependência da térmica da variação isotérmica da entropia magnética, para diversas variações de campo magnético comparada aos resultados experimentais da literatura [8]

6.1.4 TmAl₂

Para o composto TmAl₂ consideramos [111] como o eixo magnético fácil [40] e, os seguintes parâmetros de CEC, determinados a partir de medições de dispersão de nêutrons, $W=0,04$ meV, $x = 0,5$ [41]. Neste composto a falta de anomalias perto do nível de Fermi leva-o a não exibir transição de primeira ordem [42]. Além disso, suas propriedades magnéticas e estruturais são similares a outros membros RAl₂. Por exemplo, a redução do momento efetivo do monocristal comparado ao policristal, embora seja esperado um momento magnético efetivo 13% maior do que o correspondente a um policristalino, também é visualizada nos monocristais de ErAl₂ [43] e TbAl₂ [44], indicando um possível aumento no CEC quenching da magnetização em monocristais com eixos magnéticos fáceis paralelos a [111]. Inclusive, Khan et al. identificaram propriedades semelhantes no pseudobinário Tm_{0.75}Tb_{0.25}Al₂ [40]. Segundo Köbler e Hoser [45] tal fenômeno deve estar associado à redução do número de estados relevantes, equivalente a uma mudança do spin efetivo que, nos policristais resulta em uma anomalia similar, especialmente devido a ausência da anti-polarização dos elétrons de condução ErAl₂ [46]. Vale ressaltar que as duas fases ferromagnéticas de TmAl₂, em forma policristalina (primeiramente revelada em experimentos de difração de nêutrons elásticos entre 3-4 K onde os momentos magnéticos estão alinhados ao longo da direção [111] e a

segunda fase para $T < 3$ K, onde o ferromagnetismo canted é predominante [30]), não tinha sido observado até agora em amostras monocristalinas [25].

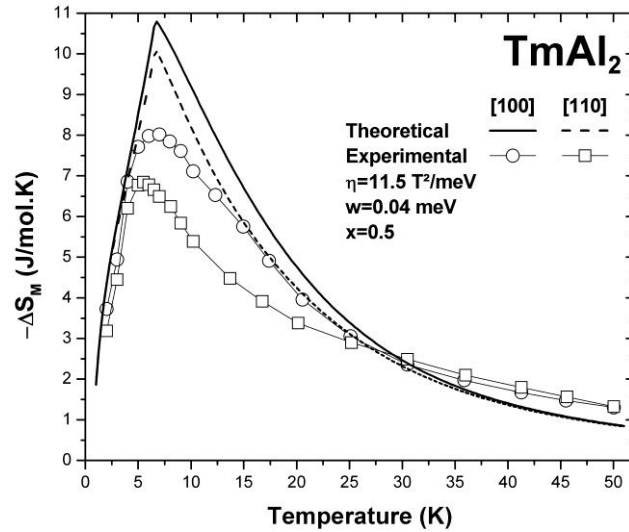


Figura 19: Componentes teóricas e experimentais da variação de entropia para o composto $TmAl_2$ para $\Delta H = 7T$. As curvas pontilhadas correspondem aos cálculos em direções cristalográficas [100] e [110], enquanto os símbolos representam os resultados experimentais [3]. A inserção mostra os resultados teóricos para a direção cristalográfica.

Figura 19 mostra a dependência térmica de $-\Delta S_{iso}$ para $\Delta H = 7T$ ao longo das direções cristalográficas [100] e [110]. Para $TmAl_2$, o pico nas curvas para as direções [100] e [110] que ocorrem na transição FM-PM varia de 10,8 J/mol.K (8,02 J/mol.K) a 10,06 J/mol.K (6,84 J/mol.K) respectivamente para os resultados teóricos (dados experimentais). Note que, apesar dos resultados teóricos que descrevem satisfatoriamente os dados experimentais obtidos por Patra et al. [3] para ambas as direções, uma dependência inesperada da entropia com o campo magnético aplicado é teoricamente prevista na região de baixa temperatura. Esta anomalia consiste no aumento da entropia quando o campo magnético é elevado. A natureza desta anomalia pode estar associada à extinção da ordem ferromagnética “canted”, observada entre 0-3 K do policristal. Além disso, na região paramagnética, a análise dos dados experimentais mostra que, para a direção cristalográfica [110] a contribuição para a entropia magnética persiste até 50 K. Esse fato indica a potencial presença de flutuações de spin muito acima da transição FM-PM, semelhante àsquelas observadas em RNi_2 [47].

A Figura 20 mostra os resultados teóricos da variação da entropia anisotrópica para a direção cristalográfica [111] para diversas variações de campo magnético. Está claro, que o aumento da intensidade do campo magnético aplicado ao longo da direção [111] provoca o aparecimento do efeito magnetocalórico inverso (EMCI) em baixas temperaturas. O EMCI corresponde a valores positivos de mudança de entropia magnética e, implica no resfriamento

em um processo adiabático quando um campo magnético é aplicado na direção [111]. Em um sistema antiferromagnético simples, esse fenômeno surge devido à competição entre componentes magnéticos paralelos e antiparalelos; Enquanto que em outros compostos RAl_2 tais como HoAl_2 e DyAl_2 , esta propriedade está associada à competição entre os desdobramentos provocados pelas interações 5d-troca e 5d-CEC perto do nível de Fermi [27].

A Figura 22 mostra a variação da magnetoresistividade anisotrópica do TmAl_2 para $\Delta H = 7\text{T}$ aplicado ao longo da direção cristalográfica [110]. Conforme pode ser visualizado, os dados experimentais obtidos por Patra, et. al. [3] são bem descritos pelos resultados teóricos. Embora, existam desvios ao longo de toda faixa de temperatura, principalmente abaixo de 5K, onde inexistem dados experimentais, inviabilizando, assim, a investigação sobre as propriedades de transporte ligadas ao ordenamento magnético. Inclusive, em $T=7\text{K}$ surge um acríve, que acreditamos estar associado com a interação spin-rede, o qual não é encontrado nos resultados teóricos. Enquanto para a direção cristalográfica [110], os dados experimentais mostram que, esta contribuição persiste e encontra-se representada pelos resultados teóricos.

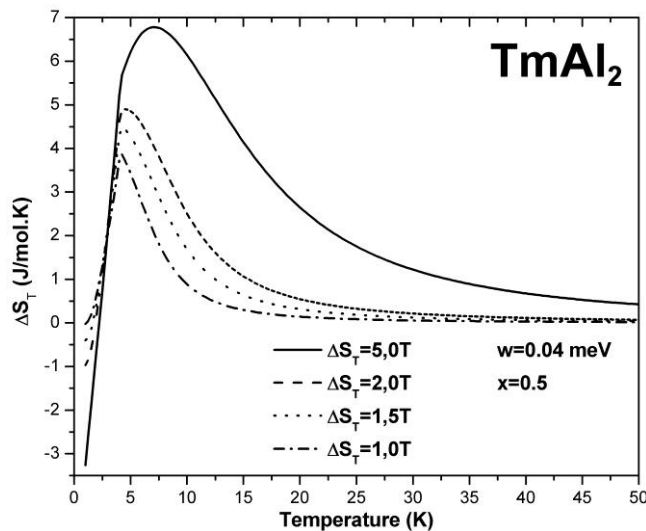


Figura 20: Dependência térmica da entropia isotérmica anisotrópica teórica para diversas variações de campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [111].

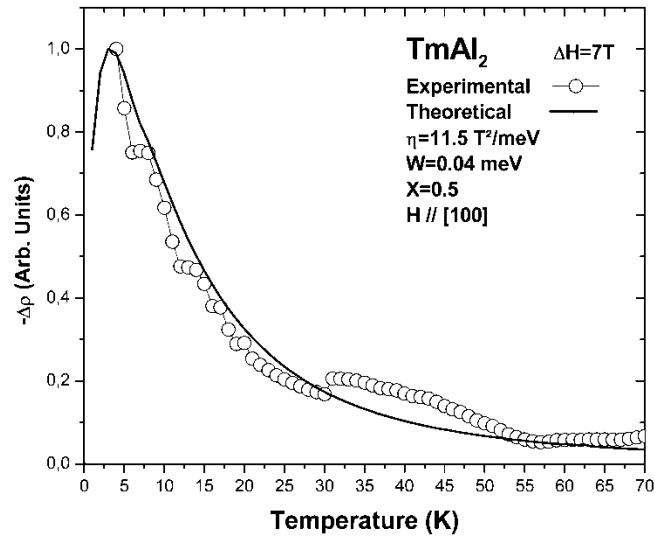


Figura 22: Magnetoresistividade teórica para $\Delta H = 7T$ aplicado ao longo da direção cristalográfica [100] comparada aos dados experimentais obtidos da literatura [3].

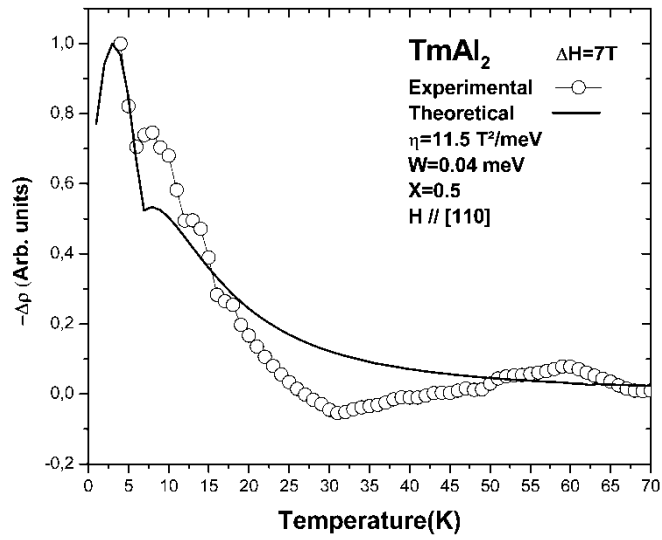


Figura 21: Magnetoresistividade teórica para $\Delta H = 7T$ aplicado ao longo da direção cristalográfica [110] comparada aos dados experimentais obtidos da literatura [3].

7 Conclusões preliminares

Pesquisamos a similaridade entre a magnetoresistividade elétrica com a variação da entropia magnética em compostos intermetálicos monocristalinos RAl_2 . Nossos resultados mostram que, apesar da reorientação de spin, a teoria e a experiência estão de acordo, mostrando que a magnetoresistividade é um indicador da variação de entropia magnética induzida pelo campo. Estudamos, através do modelo de campo médio, as propriedades termo magnéticas e resistivas das variações destas grandezas enfatizando a anisotropia magneto cristalina, derivada do CEC. Explicitamente nossos resultados para aplicação de \vec{H}_{ext} paralelo ao eixo magnético difícil ou não-fácil indica a existência de desvios entre as quantidades em estudo. Principalmente em regiões onde ocorre a reorientação de spin. Apesar, disto, estamos convictos da capacidade do procedimento em detectar a presença de contribuições, realizar previsões sobre as quantidades ou estimar a eficiência de diferentes materiais magnéticos refrigerantes. Sendo assim, propomos a utilização da relação de potência $(-\Delta\rho_{mag}) = (-\Delta S_{mag}) \left(\frac{T}{T_{FM-PM}} \right)^n$ na região onde acontece o ordenamento ferromagnético. Pois, este procedimento proporciona melhor acordo entre as quantidades em estudo, especialmente nos compostos monocristalinos HoAl_2 , DyAl_2 e NdAl_2 . Enquanto no TmAl_2 não foi possível realizar a análise deste procedimento, visto que o passo térmico experimental suprimiu a fase ferromagnética. Já para a fase paramagnética o comportamento da magneto resistividade em função da temperatura coincide muito bem com a evolução térmica da componente magnética do potencial magneto calórico, para todos os compostos estudados.

Sobretudo realizou-se um estudo detalhado dos efeitos da anisotropia magnetocristalina e da transição de reorientação de spin sobre o efeito magneto calórico do composto NdAl_2 . Dados experimentais e nossos resultados teóricos mostraram a presença de reorientação de spin em baixas temperaturas e foram analisados os seus efeitos sobre as propriedades termodinâmicas e resistivas de NdAl_2 em modelagem apropriada. Os cálculos realizados para a variação da entropia magnética nas direções cristalográficas [100] e [110] estão em boa concordância com os dados experimentais e foram estendidos para a direção [111]. Em particular, quando o campo magnético é aplicado ao longo do [110] um pico na região de baixa temperatura é revelado em $-\Delta S_{mag}(H, T)$ e $-\Delta\rho_{mag}(H, T)$, embora os dados experimentais não exibam o mesmo comportamento. Para magnetoresistividade anisotrópica, encontramos desvios na região abaixo de T_c para as direções cristalográficas [100] e [110],

embora tenhamos obtido uma excelente descrição para a região paramagnética. Adicionalmente, as quantidades termodinâmicas $C_p(H, T)$ e $-\Delta S_{mag}(H, T)$ do policristal de NdAl_2 foram investigadas por uma média aritmética das três principais direções cristalográficas.

Perspectivas

Os resultados obtidos nesta pesquisa evidenciaram a validade do modelo computacional. Isto é, manifestações interessantes como reorientação de spin, transição de ordem magnética e anomalia Schottky foram adequadamente descritas. Diante deste cenário, definimos como perspectivas:

Comparar os resultados teóricos obtidos para a variação da resistividade magnética anisotrópica do DyAl_2 a dados experimentais.

Aperfeiçoar os resultados teóricos obtidos para a correlação entre a variação da entropia magnética e variação da resistividade para o NdAl_2 para a direção cristalográfica [110], especialmente no entorno de reorientação de spin.

Analisar a possibilidade da contribuição Schottky com a variação da resistividade magnética.

Explorar as propriedades de transporte das séries RNi_2 e RNi_5 .

Referências

- [1] J. C. P. Campoy, E. J. R. Plaza, A. A. Coelho, S. Gama, Magnetoresistivity as a probe to the field-induced change of magnetic entropy in RAl_2 compounds ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.74.134410.
- [2] H. H. Potter, On the Change of Resistance of Nickel in a Magnetic Field, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 132 (1931) 560–569. doi:10.1098/rspa.1931.0118.
- [3] M. Patra, S. Majumdar, S. Giri, Y. Xiao, T. Chatterji, Magnetocaloric effect in RAl_2 ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}$, and Tm): Promising for cryogenic refrigeration close to liquid helium temperature, *J. Alloys Compd.* 531 (2012) 55–58. doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.076.
- [4] M. Patra, S. Majumdar, S. Giri, Y. Xiao, T. Chatterji, Magnetic, magnetocaloric and magnetoresistive properties of cubic Laves phase HoAl_2 single crystal, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014) 46004. doi:10.1088/0953-8984/26/4/046004.
- [5] L.A. Gil, J.C.P. Campoy, E.J.R. Plaza, M.V. de Souza, Conventional and anisotropic magnetic entropy change in HoAl_2 ferromagnetic compound, *J. Magn. Magn. Mater.* 409 (2016) 45–49. doi:10.1016/j.jmmm.2016.02.085.
- [6] H. G. Purwins, A. Leson, Magnetic properties of (rare earth) Al_2 intermetallic compounds. *Advances in Physics*, v. 39, n. 4, p. 309-405, 1990.
- [7] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. doi:10.1007/b100503.
- [8] A. K. Pathak, D. Paudyal, K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Low temperature crystal structure and magnetic properties of RAl_2 , *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17E109. doi:10.1063/1.4859096.
- [9] D. Paudyal, Understanding and prediction of electronic-structure-driven physical behaviors in rare-earth compounds., *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 396002. doi:10.1088/0953-8984/25/39/396002.
- [10] D. Paudyal, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Electronic structure, magnetic properties, and magnetostructural transformations in rare earth dialuminides, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 12–15. doi:10.1063/1.4866389.
- [11] K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf, The raising of angular momentum degeneracy of f-Electron terms by cubic crystal fields, *J. Phys. Chem. Solids.* 23 (1962) 1381–1405. doi:10.1016/0022-3697(62)90192-0.

- [12] A. P. Guimarães, *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [13] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons - The Theory of Transport Phenomena in Solids*, London: Oxford University Press, 1960.
- [14] J. and L.E. Karl A. Gschneidner, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (V1 Metals)*, 1978. doi:10.1016/S0168-1273(06)36007-2.
- [15] M. Sablik, P. M. Levy, Anisotropy from quadrupole scattering in magnetically ordered rare-earth compounds, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2171–2173. doi:10.1063/1.324720.
- [16] K. Ravishankar, M. J. Sablik, P. M. Levy, L. F. Uffer, Contributions to the Electrical Resistivity From Higher-Degree s-f Scattering, *J. Magn. Magn. Mater.* 1973 Ninet. Annu. Conf. 923 (1974) 923–927. doi:10.1063/1.3141851.
- [17] J. K. Glasbrenner, K. D. Belashchenko, J. Kudrnovsky, V. Drchal, S. Khmelevskiy and I. Turek, First-principles study of spin-disorder resistivity of heavy rare-earth metals: Gd–Tm series, *Physical Review B*, 85, 214405, 2012. . doi:10.1103/PhysRevB.85.214405.
- [18] K. H. J. Buschow, H. J. van Daal, Influence of s-f exchange interaction on electrical conduction in rare-earth dialuminides, *Solid State Commun.* 7 (1969) 217–221. doi:10.1016/0038-1098(69)90728-5.
- [19] A. S. Ermolenko, A. V. Korolev, E. G. Gerasimov, V.S. Gaviko, Magnetic field induced ferromagnetism in pseudobinary $\text{PrAl}_{2-x}\text{Ni}_x$ alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 404 (2016) 133–142. doi:10.1016/j.jmmm.2015.12.018.
- [20] N. N. Delyagin, A.L. Erzinkyan, The impact of quadrupole moment of 4f shell on the hyperfine interactions anisotropy in RAl_2 (R=Sm, Tb) intermetallic compounds, *Solid State Commun.* 230 (2016) 16–19. doi:10.1016/j.ssc.2016.01.009.
- [21] P. D. Kulkarni, A. K. Nigam, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, Field induced changes across magnetic compensation in Pr_2 , (2010) 2–5.
- [22] P. D. Kulkarni, A. Thamizhavel, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, Search and identification of repeated magnetic compensation in $\text{Nd}_{(1-x)}\text{R}_{(x)}\text{Al}_2$ (R = Gd, Tb) series, 2 (2010) 7. <http://arxiv.org/abs/1009.0927>.
- [23] P. D. Kulkarni, A. Thamizhavel, V. C. Rakhecha, A. K. Nigam, P. L. Paulose, S. Ramakrishnan, et al., Magnetic compensation phenomenon and the sign reversal in the exchange bias field in a single crystal of $\text{Nd}_{0.75}\text{Ho}_{0.25}\text{Al}_2$, *EPL (Europhysics Lett.)* 86 (2009) 47003. doi:10.1209/0295-5075/86/47003.

- [24] J. C. G. Tedesco, A. M. G. Carvalho, N. B. Christensen, W. Kockelmann, M.T.F. Telling, F. Yokaichiya, et al., Analysis of the crystallographic and magnetic structures of the $\text{Tb}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{Al}_2$ and $\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{Al}_2$ magnetocaloric compounds by means of neutron scattering, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 2884–2892. doi:10.1007/s10853-015-8851-1.
- [25] V. S. R. de Sousa, L. E. L. Silva, A. M. Gomes, P. J. Von Ranke, Spin reorientations and crystal field modification in $\text{Ho}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Al}_2$ compounds, 686 (2016) 522–525.
- [26] S. Baran, R. Duraj, A. Szytuła, Magnetocaloric Effect and Transition Order in HoAl_2 , *Acta Phys. Pol. A.* 127 (2015) 815–817. doi:10.12693/APhysPolA.127.815.
- [27] M. V. de Souza, J.A. da Silva, L.S. Silva, Effect of spin reorientation on magnetocaloric and transport properties of NdAl_2 , *J. Magn. Magn. Mater.*, 421 (2017) 184–188.
- [28] J. Tedesco, H. Bordall, S. Landsgesell, M. Carvalho, B. Synchrotron, L. Cardoso, et al., Efficient materials for cryogenic refrigeration, (2014) 58–61.
- [29] J. Sakurai, K. Uehara, Y. Zinzaki and Y. Komura, Thermoelectric power of RAl_2 , *J. Magn. Magn. Mater.*, Vols. 31-34, pp. 533-534, 1983 .
- [30] M. V. de Souza, E. J. R. Plaza, J. C. P. Campoy, Anisotropic magnetoresistivity and magnetic entropy change in HoAl_2 , *Intermetallics* 75 (2016) 51–53.
- [31] A. Lima, A. Tsokol, K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, T. Lograsso, D. Schlager, Magnetic properties of single-crystal DyAl_2 , *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.72.024403.
- [32] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications., *Nature.* 415 (2002) 150–152. doi:10.1038/415150a.
- [33] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, O. Gutfleisch, Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions., *Nat. Mater.* 11 (2012) 620–6. doi:10.1038/nmat3334.
- [34] P. O. Ribeiro, B. P. Alho, T. S. T. Alvarenga, E. P. Nóbrega, A. M. G. Carvalho, V. S. R. de Sousa, et al., Theoretical investigations on the magnetocaloric and barocaloric effects in $\text{Tb}_y\text{Gd}_{1-y}\text{Al}_2$ series, *J. Alloys Compd.* 563 (2013) 242–248. doi:10.1016/j.jallcom.2013.02.068.
- [35] M. V. de Souza, Investigation on the magnetocaloric effect in RNi_2 (R : Dy, Tb) melt-spun ribbon, *J. Magn. Magn. Mater.*, 412 (2016) 11–14.
- [36] I. G. de Oliveira, D. C. Garcia, P. J. von Ranke, Spin reorientation and magnetocaloric

- effect study in HoAl_2 by a microscopic model Hamiltonian, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 73907. doi:10.1063/1.2783781.
- [37] P. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, D. Garcia, V. S. R. de Sousa, A. Carvalho, Influence of spin reorientation on magnetocaloric effect in NdAl_2 : A microscopic model, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.74.054425.
- [38] P. de la Presa, M. Forker, J. T. Cavalcante, A. P. Ayala, Spin and temperature dependence of the magnetic hyperfine field of ^{111}Cd in the rare earth-aluminum Lavesphase compounds RAl_2 , *J. Magn. Magn. Mater.* 306 (2006) 292–297. doi:10.1016/j.jmmm.2006.03.029.
- [39] E. J. R. Plaza, V. S. R. de Sousa, M. S. Reis, P. J. Von Ranke, A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) intermetallic compounds, *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 357–361. doi:10.1016/j.jallcom.2010.05.182.
- [40] M. Khan, D. Paudyal, Y. Mudryk, K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Use of Stevens coefficients for the prediction of magnetic transitions in pseudobinary $\text{R}_{1-x}\text{R}_x'\text{Al}_2$ alloys: Application to $\text{Tm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Al}_2$, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.83.134437.
- [41] H. G. Purwins, E. Walker, P. Domzé, A. Treyvaud, A. Furrer, W. Bührer, et al., Neutron crystal-field spectroscopy and susceptibility in $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$, *Solid State Commun.* 12 (1973) 117–119. doi:10.1016/0038-1098(73)90518-8.
- [42] M. Khan, D. Paudyal, Y. Mudryk, K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, Use of Stevens coefficients for the prediction of magnetic transitions in pseudobinary $\text{R}_{1-x}\text{R}_x'\text{Al}_2$ alloys: Application to $\text{Tm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Al}_2$, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.83.134437.
- [43] N. Nereson, C. Olsen, G. Arnold, Magnetic properties of PrAl_2 and ErAl_2 , *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 4605–4609. doi:10.1063/1.1655809.
- [44] H. G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M. F. Rossignol, P. Bak, Magnetization, magnetocrystalline anisotropy and the crystalline electric field in (rare earth) Al_2 compounds, *J. Phys. C Solid State Phys.* 7 (1974) 3573–3582. doi:10.1088/0022-3719/7/19/017.
- [45] U. Köbler, A. Hoser, Effective spin description of crystal field effects in NdAl_2 , *J. Magn. Magn. Mater.* 299 (2006) 145–154. doi:10.1016/j.jmmm.2005.03.098.
- [46] R. Nirmala, D. Paudyal, V.K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Magnetic properties of $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Al}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds in low applied fields, *J. Appl. Phys.* 107 (2010)

09A723. doi:10.1063/1.3339778.

- [47] J. Ćwik, K. Nenkov, T. Palewski, Effect of Sc on magnetic properties and heat capacity of $R_{1-x}Sc_xNi_2$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$) solid solutions: Comparative analysis, *Intermetallics*. 32 (2013) 109–118. doi:10.1016/j.intermet.2012.09.009.